This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

UC-NRLF
B 3 961 771

CHEMISTRY
LIBRARY

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received February 1894
Accessions No. 54280. Class No.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS.

RECUEIL

DES

TRAVAUX CHIMIQUES

DES

PAYS-BAS

PAR

MM. W. A. VAN DORP, A. P. N. FRANCHIMONT, S. HOOGEWERFF, E. MULDER et A. C. OUDEMANS Jr.

TOME III

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

LEIDE
A. W. SIJTHOFF, EDITEUR
1884

CHEMISTRY
LIBRARY

54280

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur le changement allotropique du soufre à très-basse température.

PAR J. MAR. RUYS.

On sait que le soufre monosymétrique, que l'on obtient par la fusion et le figement du soufre ordinaire, se transforme à la température ordinaire en soufre rhombique. Une simple observation nous apprend que la vitesse de transformation est moins rapide pendant le froid de l'hiver que pendant la chaleur de l'été. C'est sur la demande de M. J. H. VAN 'T HOFF, professeur à Amsterdam, que j'ai recherché combien il faut de temps à ce changement, à la température très-basse, à laquelle on peut exposer le soufre pendant une longue durée dans les régions polaires.

Voici les observations faites pendant l'hivernage dans la mer de Kara.

Le 27 Nov. 1882 j'exposai, avant qu'il se figeât, du soufre fondu, à l'air du dehors par une température de — 37°,4 C. Bientôt après le figement je remarquai aux bords, où le soufre était en contact avec la paroi de la capsule de fer émaillé, le changement de couleur bien connu, le passage

du brun au jaune-clair; cependant ce n'était qu'une très-petite partie du soufre qui se trouva transformée, la masse principale ne subit aucun changement. Après quelques jours pourtant, surtout lorsque la température s'éleva considérablement, je remarquai peu-à-peu de petites taches jaunes, qui s'agrandirent et prirent une teinte de plus en plus claire, jusqu'au 8 décembre, c'est-à-dire que 12 jours après tout le contenu de la capsule avait pris la couleur jaune-clair, indice de la complète transformation d'une forme cristalline dans l'autre.

Les températures observées pendant ces jours étaient:

Nov.	Max.	Min.	Déc.	Max.	Min.	Déc.	Max.	Min.
27	— 33°	— 37,4°	1	— 21,9°	— 25,5°	5	— 12,3°	— 27,1°
28	— 31°	— 36,7°	2	— 22,3°	— 27,3°	6	— 12,2°	— 17°
29	— 35°	— 39,5°	3	— 29°	— 36,1°	7	— 11,3°	— 17,2°
30	— 26,9°	— 38,1°	4	— 21,6°	— 37,1°	8	— 11,2°	— 19,8°

Une seconde expérience du 19—29 mars 1883 donna les mêmes résultats. Le 29 mars la couleur du soufre placé au dehors ne se laissait pas discerner de celle d'une autre portion fondue en même temps et gardée dans la chambre.

Les températures de ces jours étaient:

Mars.	Max.	Min.	Mars.	Max.	Min.	Mars.	Max.	Min.
19	— 27,2°	— 35°	23	— 25,9°	— 33,5°	27	— 6,4°	— 14,9°
20	— 28°	— 33,7°	24	— 24,1°	— 31,3°	28	— 7°	— 12,1°
21	— 29°	— 35,4°	25	— 18,8°	— 35,7°	29	— 4,8°	— 12,1°
22	— 25°	— 38,4°	26	— 11,5°	— 18°			

J'ajoute ici les résultats que M. Reicher [1]) a obtenus à des températures plus élévées.

---

1) L. Th. Reicher. De temperatuur der allotropische verandering van de zwavel en haar afhankelijkheid van den druk, p. 29. Voir aussi ce Recueil T. II, p. 251.

A + 40°	la	transformation	eut	lieu	en	30	minutes.
A + 50°	»	»	»	»	»	35	»
A + 60°	»	»	»	»	»	35	»
A + 70°	»	»	»	»	»	35	»
A + 80°	»	»	ne fut	pas	complète »	70	»
A + 90°	»	»	» »	»	» »	70	»

A + 35° environ un maximum de vitesse avait été observé et des recherches ultérieures démontraient qu'à + 96,6° le temps nécessaire à la transformation est infiniment grand.

Je résume les résultats dans le tableau suivant:

Température.	Durée.	Observé par
— 36° à — 15°	12 jours estim. brute.	Ruys.
— 31° à — 8°	10 » » »	»
+ 40°	30 minutes ($^1/_{48}$ de jour)	Reicher.
+ 60°	35 »	»
+ 95,6°	∞	»

Kampen, février 1884.

Note sur le sulfure double d'aluminium et de potassium.

PAR W. D. GRATAMA.

Dans les grands manuels de chimie, comme celui de GMELIN et de GRAHAM-OTTO, il est fait mention d'une combinaison du sulfure d'aluminium avec le sulfure de potassium. Les deux ouvrages nommés ne citent que le passage suivant, d'un mémoire de M. H. ST. CLAIRE DEVILLE, publié dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences [1]).

> »A ce propos je dirai, que j'ai réussi à préparer un »sulfure double d'aluminium et de potassium, fusible »et cristallisable, et décomposant l'eau avec violence, »en faisant passer du soufre sur un mélange de charbon »et d'alun de potasse fortement chauffés."

J'ai vainement cherché de plus amples détails sur la préparation du corps en question dans les journaux chimiques. Cependant il me semble qu'il y aurait un certain intérêt à mieux connaître une substance qui, vu l'affinité assez faible du soufre pour l'aluminium, pourrait peut-être servir à une préparation facile de ce corps en décomposant cette substance à une température élevée par le fer ou par les hydrocarbures, suivant une méthode indiquée par M. PETIT JEAN [2]), pour la décomposition du sulfure d'aluminium non combiné.

---

1) C. R. T. 43. p. 971.

2) Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 148. p. 371.

C'est pourquoi je résolus de faire quelques expériences, servant à obtenir et à étudier le corps en question. Ainsi qu'on va le voir, le résultat n'a pas répondu à mon attente.

1°. Je commençai à suivre la méthode indiquée par M. Deville. Un mélange intime d'alun et de sucre candi fut chauffé au rouge dans un creuset fermé. Une petite portion de la masse noire refroidie fut introduite dans une nacelle en porcelaine, qui se trouvait dans un tube à combustion en verre de Bohème. Puis le tube étant chauffé au rouge dans un fourneau à combustion, on fit passer, sur le mélange, de la vapeur de soufre, obtenu en volatilisant une certaine portion de soufre pur qui se trouvait dans le bout recourbé et fermé du tube. Après refroidissement, la masse contenue dans la nacelle, se montra pyrophorique; elle ne développa point de gaz par le contact avec l'eau pure, mais on put constater un faible dégagement d'acide sulfhydrique en l'arrosant d'acide chlorhydrique. La solution filtrée ne contenait aucune trace d'alumine, ce qui me semble prouver, qu'à la température de l'expérience il ne s'était pas formé de sulfure double d'aluminium et de potassium.

2°. L'expérience précédente fut répétée à une température plus élevée (le point de fusion de l'or) et on substitua au tube en verre un tube en porcelaine qui fut chauffé dans un fourneau en argile réfractaire. Afin de mieux régler la quantité de soufre, arrivant en contact avec le mélange aluminifère, je fis passer par le tube un courant de gaz acide carbonique bien desséché, dans lequel le soufre se volatilisait peu à peu grâce à un chauffage modéré. Cependant le résultat de cette expérience fut le même que celui de la première expérience.

3°. Pensant que l'insuccès des expériences précédentes pourrait être attribué à l'action décomposante de l'acide carbonique sur le sulfure déjà formé, je remplaçai le susdit gaz par de la vapeur de sulfure de carbone, sans cependant atteindre mon but.

4°. Comme dans ses expériences M. Deville a appliqué

des températures très-élevées, je me croyais en droit de supposer que dans mes essais antérieurs la chaleur n'avait pas été assez forte. C'est pourquoi je résolus enfin de répéter encore l'expérience à la température la plus élevée que je pourrais atteindre. A cet effet le tube en porcelaine fut chauffé dans un fourneau de DEVILLE, où le feu était activé par un ventilateur puissant, mu par la vapeur; la pression du courant d'air était de quinze à vingt centimètres d'eau. La chaleur obtenue était si intense que le tube en fer malléable qui protégeait le tube en porcelaine, se fondit et que celui-ci même s'était ramolli. La nacelle de charbon, dans laquelle se trouvait le mélange, s'était collée à l'émail du tube.

L'expérience fut faite une fois en volatilisant le soufre dans un courant d'acide carbonique et une autre fois en faisant passer la vapeur de sulfure de carbone par le tube.

Le résultat cependant resta toujours le même; la masse calcinée n'était pas pyrophorique et ne réagissait ni sur l'eau ni sur l'acide chlorhydrique. La quantité d'alcali dissoute dans cet acide était à peu près nulle. Il ne s'était donc pas formé de sulfure d'aluminium et évidemment l'alcali s'était volatilisée. La paroi intérieure du tube était même noircie par la déposition du carbone.

Ces expériences me semblent démontrer, que si le sulfure double d'aluminium et de potassium existe, on ne saurait l'obtenir en suivant la méthode simple indiquée par M. DEVILLE.

Delft, 1 avril 1884.

Sur quelques dérivés de la sulfophénylamide et leur action sur l'acide azotique fumant.

PAR P. VAN ROMBURGH.

L'action de l'acide azotique fumant sur les dialkylanilines donne naissance à des produits tétranitrés dérivant des trinitromonalkylanilines, dans lesquels un groupe AzO_2 est attaché à un atome d'azote comme je l'ai démontré il y a un an. Les mêmes produits se forment en traitant les trinitro-mono- et di-alkylanilines avec le même acide. En employant les trinitrodialkylanilines, il y a donc substitution d'un groupe alkyle par un groupe nitro. Il me semble que la présence de trois groupes nitro dans le noyau benzénique est nécessaire pour cette substitution, au moins il ne se forme que de la dinitrodiéthylaniline en traitant la diéthylaniline par l'acide azotique fumant mêlé à l'acide sulfurique. (Ce Recueil II, p. 36). Or la présence de trois groupes nitro dans le noyau benzénique a pour résultat que p. e. l'acide picrique, son chlorure et son amide ressemblent par quelques unes de leurs réactions aux acides, chlorures et amides de la série grasse. Cependant la substitution dans les dialkylamides de la série grasse, d'un groupe alkyle par AzO_2 n'a pas encore réussi, M. FRANCHIMONT [1]) ayant démontré que sous l'action de l'acide azotique réel l'acétdiméthylamide fournit la nitrodiméthylamine.

---

1) Ce Recueil II, p. 342.

Un exemple de l'autre réaction, substitution d'un atome d'hydrogène attaché à un atome d'azote par le groupe nitro, a été donné depuis par le même chimiste [1]), qui a obtenu la dinitrodiméthyloxamide en traitant la diméthyloxamide par l'acide azotique réel, tandis qu'avec l'acétméthylamide une autre réaction a lieu.

Dans le cas des trinitrodialkylanilines la place des groupes nitro peut avoir une influence sur la réaction. Pour éclaircir cette question, j'ai entrepris depuis quelque temps l'étude de l'action de l'acide azotique fumant sur les dialkyltoluidines ortho, meta et para.

Il est encore possible que la réaction avec les amides de la série aromatique se passe en général dans un autre sens et pour cela je me propose d'étudier la réaction avec les dérivés de la benzamide. Les amides alkylsubstituées de l'acide sulfurique et des acides sulfoniques offrent, quant à la réaction de l'acide azotique, un champ de travail important et il m'a paru assez intéressant d'étudier à ce point de vue les amides de l'acide benzinesulfonique, d'autant plus que cet acide et son chlorure peuvent être comparés dans plusieurs réactions à l'acide picrique et son chlorure. Je décrirai dans cette communication les résultats obtenus avec les dérivés de la sulfophénylamide, qui se comportent d'une manière propre comme je vais le montrer.

$C_6H_5SO_2Az(CH_3)_2$. SULFOPHÉNYLDIMÉTHYLAMIDE.

En mêlant du chlorure benzinesulfonique pur avec une solution de diméthylamine dans l'eau, il se dégage beaucoup de chaleur, et l'on obtient un produit oléagineux qui, après quelque temps de repos, se prend en une masse solide. En y introduisant une trace du produit solide on peut solidifier immédiatement le liquide oléagineux. Le produit formé, lavé

---

1) Ce Recueil II, p. 97.

à l'eau, fut dissous à chaud dans l'alcool faible. Après le refroidissement ou par l'évaporation spontanée de l'alcool, on obtient de beaux cristaux blancs. Après une recristallisation dans l'alcool, le point de fusion était de 47°—48° et ne se changea pas par une cristallisation dans l'essence de pétrole. En employant du chlorure benzinesulfonique coloré en brun, le produit formé est coloré de même, et, dans ce cas, il est assez difficile de l'obtenir parfaitement incolore.

L'analyse a donné le résultat suivant:

0,2489 gr. brûlés avec du chromate de plomb, donnèrent 0,1299 gr. H_2O et 0,4714 gr. CO_2 d'où l'on déduit:

51,65 % C. 5,8 % H.

Théorie pour: $C_6H_5SO_2Az(CH_3)_2$: 51,9 % C. 5,94 % H.

La sulfophényldiméthylamide se dissout dans l'alcool, dans l'éther, dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone. L'essence de pétrole bouillant ne la dissout que peu et l'abandonne sous forme de cristaux blancs par le refroidissement. Elle est insoluble à froid dans l'eau, dans la potasse et dans l'ammoniaque, mais un peu soluble à chaud. L'acide chlorhydrique fumant la dissout à l'ébullition, l'eau l'en précipite inalterée quand la solution n'a pas bouilli trop longtemps.

Action de l'acide azotique fumant (P. S. 1,48).

La sulfophényldiméthylamide se dissout dans l'acide azotique fumant en dégageant un peu de chaleur. En versant la solution dans l'eau celle-ci n'en précipite rien. J'ai saturé l'acide par une lessive de soude et j'ai agité ensuite le liquide à plusieurs reprises avec de l'éther, qui après distillation a laissé une masse cristalline. Le point de fusion des cristaux obtenus par une recristallisation dans l'éther était de 57°. Ils se volatilisent à la température ordinaire. Ce corps semble donc être identique au produit que M. Franchimont [1]) a obtenu en traitant l'acétdiméthylamide et

1) Ce Recueil II p. 223 et 343.

la diméthylurée non symétrique par l'acide azotique réel; ce serait donc de la nitrodiméthylamine.

En chauffant les cristaux obtenus dans un bain de paraffine j'ai pu les distiller sans décomposition. Le point d'ébullition est à 187° sous une pression barom. de 759 m.m. à 15° C.

Le dosage d'azote dans le produit distillé m'a fourni le résultat suivant:

0,2323 gr. donnèrent 62,5 cc. d'Az. à 18°. Press. bar. à 10° 765,5 m.m. d'où l'on déduit: 31,24 %. Théorie pour: $(CH_3)_2Az.\ AzO_2$ 31,11 %.

J'ai déterminé encore la densité de vapeur selon la méthode de M. V. Meyer.

a. Dans les vapeurs du benzoate d'éthyle (213°)

I. 55 m.g. donnèrent 15,3 cc. à 23°. Press. bar. 759 mm. à 15°.
II. 49,6 » » 13,8 cc. à 19°. Press. bar. 762,5 m.m. à 12°.

b. Dans les vapeurs du p. nitrotoluène (237°)

III. 53,2 m.g. donnérent 15 cc. à 23°. Press. bar. 759 m.m. à 15° d'où l'on déduit:

I. 3,11 II. 3,03 III. 3,07.

Théorie pour: $(CH_3)_2AzAzO_2$ 3,12.

Il suit de ces expériences que l'on obtient, en traitant la sulfophényldiméthylamide avec l'acide azotique de 1,48, le même résultat que donnent les amides dialkylsubstituées de la série grasse avec l'acide azotique réel. Le rendement est très-grand et je crois que cette méthode peut servir avec succès pour la préparation de la nitrodiméthylamine.

$C_6H_5SO_2Az(C_2H_5)_2$. SULFOPHÉNYLDIÉTHYLAMIDE.

La diéthylamine qui servit pour ces expériences était préparée selon la méthode que j'ai publiée il y a un an [1]) et qui consiste à faire bouillir la dinitrodiéthylaniline avec une lessive de potasse faible.

---

1) Ce Recueil II. p. 39.

M.M. LIPPMANN et FLEISCHER [1]), qui ont obtenu la même dinitrodiéthylaniline par une autre réaction, indiquent qu'elle n'est attaquée que par une lessive de potasse concentrée et qu'elle donne dans ce cas un mélange d'ammoniaque et de diéthylamine; en même temps il se forme un produit résineux.

On pouvait s'attendre à ce résultat parce que c'est un fait connu, que plusieurs produits nitrés fournissent de l'ammoniaque sous l'influence d'une lessive de potasse concentrée. J'ai préparé déjà de grandes quantités de diéthylamine selon ma méthode et j'ai trouvé que le produit brut ne contient que de petites quantités d'ammoniaque, qui disparaissent complètement [2]) en distillant la diéthylamine sur la potasse. Pour déterminer approximativement la quantité de l'ammoniaque j'ai fait l'expérience suivante. J'ai fait bouillir le produit brut de la préparation de la dinitrodiéthylaniline avec une solution de potasse faible (environ 10 %) pendant douze heures (il restait encore du produit inalteré). Les chlorhydrates des bases formées, évaporés à siccité et traités par le chloroforme selon la méthode de M. BEHREND [3]), donnèrent un peu de chlorure d'ammonium; la quantité obtenue prouve que la diéthylamine brute ne contenait que 2 % d'ammoniaque. Le sel de potassium du dinitrophénol, formé par la décomposition de la dinitrodiéthylaniline avec la potasse, se déposa par le refroidissement sous la forme de belles aiguilles qui, après une ou deux cristallisations dans l'eau, étaient pures. M.M. LIPPMANN et FLEISCHER ont donc tort de dire que la dinitrodiéthylamiline n'est attaquée que par une solution concentrée de potasse.

On se procure la sulfophényldiéthylamide en agitant une solution aqueuse de diéthylamine avec du chlorure benzine-

---

1) Monatshefte f. Chemie IV p. 796.
2) Ce Rec. II, loc. cit.
3) Ann. d. Chemie T. **222** p. 119.

sulfonique; on obtient un liquide oléagineux qui, lavé à l'eau et dissous dans l'alcool, fournit de grands cristaux transparents. Le point de fusion du produit pur est de 42°. L'analyse élémentaire m'a fourni le résultat suivant:

0,2596 gr. donnèrent 0,1667 gr. H_2O et 0,5358 gr. CO_2 d'où l'on déduit:

H 7,13 % C 56,29 %.

Théorie pour: $C_6H_5SO_2Az(C_2H_5)_2$ H 7,04 % C 56,34 %.

La sulfophényldiéthylamide est soluble dans les mêmes dissolvants que la sulfophényldiméthylamide.

Action de l'acide azotique fumant.

La sulfophényldiéthylamide se dissout dans l'acide azotique fumant (P. S. 1,48). Quand on n'a pas soin de refroidir l'acide il se manifeste après quelque temps une réaction assez vive et l'on voit se dégager des vapeurs rouges. En versant la solution dans l'eau on obtient un liquide trouble qu'on neutralise par de la soude et qu'on agite ensuite avec de l'éther. Après la distillation de l'éther il reste un liquide jaunâtre. Pour le purifier, j'ai voulu le distiller, mais en chauffant au dessus de 200° il a fait explosion, en donnant une grande flamme et en laissant un résidu noir. Dans une autre expérience avec une petite quantité de sulfophényldiéthylamide j'ai placé l'acide azotique dans de l'eau froide. Dans ce cas l'amide se dissout sans dégager des vapeurs rouges et le produit formé, traité de la même manière, se présenta sous la forme d'une huile incolore, qui, après quelques jours, fournit des cristaux incolores.

Ces cristaux une fois formés, il n'est pas difficile d'en obtenir une plus grande quantité en les introduisant dans le produit liquide provenant d'une autre préparation. En opérant avec de plus grandes quantités d'amide, on réussit à peine à éviter complètement une oxydation partielle. Pour purifier les cristaux obtenus d'un liquide, qui exhale une odeur rappelant celle de la nitrosodiéthylamine et qui con-

stitue peut-être la diéthylnitramine, on les presse entre des papiers doubles. En les faisant à différentes reprises cristalliser dans l'alcool on les obtient purs, incolores et sans odeur. Leur point de fusion est de 43 à 44°; ils se volatilisent avec la vapeur d'eau; chauffés à une haute température ils font explosion.

L'analyse qualitative indiqua la présence de soufre. L'analyse élémentaire a donné le résultat suivant:

0,3258 gr. brûlés avec du chromate de plomb donnèrent 0,4971 gr. CO_2 et 0,1319 gr. H_2O.

0,2051 gr. brûlés avec du chromate de plomb donnèrent 22,6 cc. d'azote à 19°. Press. barom. 753.5 m.m. à 15°.

D'où l'on déduit: C. 41.61
H. 4.5
Az. 12.52.

Ces chiffres sont d'accord avec ceux qu'exigent la sulfophénylmonéthylnitramide $C_6H_5\ SO_2\ Az{<}^{AzO_2}_{C_2H_5}$

C'est-à-dire C 41,74 H 4,35 Az 12,17.

Pour mettre hors de doute la formation de ce produit, j'ai tâché de le préparer d'une autre manière, ce qui m'a réussi en traitant la sulfophénylmonéthylamide avec l'acide azotique fumant.

$C_6H_5.\ SO_2.\ AzC_2H_5.\ H.$ SULFOPHÉNYLMONÉTHYLAMIDE.

Ce corps se prépare facilement en mêlant par petites portions une solution aqueuse d'éthylamine avec du chlorure benzinesulfonique, jusqu'à ce que la masse sente l'amine. Il se dégage beaucoup de chaleur, et, après le refroidissement, on obtient un produit solide qui, lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool, fournit de grands cristaux transparents fusibles à 58°.

L'analyse m'a donné le résultat suivant:

0,2794 gr. brûlés avec du chromate de plomb, donnèrent 0,5291 gr. CO_2 et 0.1531 gr. H_2O.

Trouvé.		Calculé pour $C_6H_5SO_2Az\,C_2H_5H$.
51.68	C	51.9
6.09	H	5.94

La sulfophénylmonéthylamide se dissout dans les mêmes dissolvants que le dérivé di-éthylique. L'essence de pétrole et le sulfure de carbone la dissolvent à chaud et la déposent par le refroidissement. En solution alcoolique et ammoniacale elle ne fournit pas de précipité avec l'azotate d'argent. L'amide se dissout dans une lessive de potasse, l'acide chlorhydrique l'en précipite inaltérée.

Action de l'acide azotique fumant.

L'acide azotique fumant (P. S. 1,48) la dissout très-facilement sans qu'il se dégage de gaz ou de vapeurs rouges. J'ai pris dans une expérience 6 gr. de l'amide et 48 gr. d'acide azotique, placé dans l'eau froide. La solution fut versée dans l'eau, il se précipita un liquide oléagineux qui, après quelque temps de repos, se prit en une masse solide. En introduisant un petit fragment d'un cristal provenant d'une expérience préalable, l'huile s'est solidifiée immédiatement. Le produit formé, lavé à l'eau et cristallisé dans l'alcool, se présente sous la forme de belles aiguilles, groupées en étoiles, ou de plaques allongées, incolores. Le point de fusion est de 43—44°.

L'analyse m'a fourni le résultat suivant:

0,349 gr. ont donné: 0,5326 gr. CO_2 et 0,1335 gr. H_2O
0,2024 „ „ „ 21,9 c.c. Az à 19°. Press. bar. 754.5 m.m. à 15°.

Trouvé.		Calculé pour $C_6H_5S_2O\,Az\begin{matrix}C_2H_5\\AzO_2\end{matrix}$
41,62	C	41,74
4,25	H	4,35
12,32	Az	12,17.

Ce produit a le même aspect que le corps obtenu avec la sulfophényldiéthylamide et il présente les mêmes propriétés que celui-ci. L'alcool, l'éther, la benzine, le chloroforme et

le sulfure de carbone le dissolvent avec facilité; il se dissout à chaud dans l'essence de pétrole, d'où il se dépose sous la forme de petites aiguilles. Il se volatilise avec de la vapeur d'eau. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas, mais en le faisant bouillir avec une lessive de potasse concentrée il y a une décomposition très-lente sans que j'aie pu constater un dégagement de vapeurs alcalines.

L'acide sulfurique concentré le dissout avec la plus grande facilité et donne lieu en même temps au dégagement d'un gaz inflammable, contenant probablement du protoxyde d'azote. 1 gr. du produit en fournit environ 60 c.c. En versant la solution dans l'eau on obtient un liquide limpide qui après avoir été saturé par du carbonate de baryum, est ensuite filtré et évaporé. On obtient de cette façon un sel de baryum, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Le dosage de baryum fournit le résultat suivant:

0,1846 gr. donnèrent 0,0964 gr. $BaSO_4$

d'où l'on déduit 30,7 % Ba.

Le sel obtenu est donc $(C_6H_5SO_3)_2Ba$ exigeant 30,37 % de Ba.

Il suit de cette expérience que le groupe nitro ne se trouve pas dans le noyau benzénique, et comme ce composé ne se dissout pas dans la potasse, il faut lui attribuer la formule suivante: $C_6H_5SO_2Az < \begin{matrix} AzO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}$.

C'est donc la sulfophénylmonéthylnitramide qui prend naissance en traitant les sulfophényldiéthyl- et monéthylamide [1]) avec l'acide azotique.

Celle réaction est analogue à celle des trinitralkylanilines; elle diffère complètement de celle de la sulfophényldiméthylamide et des dérivés de l'acétamide tandis que la sulfophényldiméthylamide se comporte d'un façon analogue à l'acétdiméthylamide.

Il m'a paru nécessaire d'examiner encore l'action de l'acide azotique sur la sulfophénylmonométhylamide. On

1) Avec la sulfophénylmonéthylamide le rendement du produit nitré est excellent.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

pourrait admettre que cette réaction donnerait naissance à une décomposition analogue à celle de l'acétméthylamide. Cependant ce n'est pas le cas, elle est tout à fait analogue à celle de la sulfophénylmonéthylamide.

$C_6H_5.SO_2.AzCH_3H$. SULFOPHÉNYLMONOMÉTHYLAMIDE.

Ce corps se forme en mêlant le chlorure benzinesulfonique avec une solution de méthylamine dans l'eau. Il se dégage beaucoup de chaleur. Le produit formé est lavé à l'eau, dissous dans l'éther et séché par le chlorure de calcium. Après la distillation de l'éther la sulfophénylmonométhylamide se présente sous la forme d'un liquide oléagineux incolore, qui se dissout dans les mêmes dissolvants que la sulfophényldiméthylamide. Soumise à la distillation elle se décompose partiellement. Elle se dissout dans une solution faible de potasse; avec une solution concentrée elle donne un produit cristallin, probablement du sulfophénylmonométhylamidate de potassium, qui est décomposé par l'acide chlorhydrique.

Action de l'acide azotique fumant.

L'acide azotique la dissout avec facilité sans qu'il se dégage de vapeurs rouges. J'ai pris dans une expérience 5 gr. de l'amide et 30 gr. d'acide azotique 1,48 et j'ai obtenu un peu plus que 6 gr. du produit nitré. Le produit nitré se présente d'abord sous la forme d'un liquide, mais après avoir reposé un assez long temps il se prend en une masse solide. Cristallisé dans l'alcool, il forme de belles aiguilles groupées en étoiles, et fusibles à 43°—44°. Elles contiennent du soufre.

L'analyse élémentaire m'a donné le résultat suivant:

0,3032 gr. ont donné 0,4296 gr. CO_2 et 0,101 gr. H_2O
0,1928 » » » 33,5 c.c. Az à 20°. Press. bar. 758,2 m.m. à 9°.

Trouvé.		Calculé pour $C_6H_5SO_2Az<^{CH_3}_{AzO_2}$
38,64	C	38,8
3,7	H	3,7
12,98	Az	12,96

La sulfophénylmonométhylnitramide ressemble beaucoup au dérivé éthylique et se dissout dans les mêmes dissolvants. Elle est insoluble dans la potasse.

Il est remarquable que le noyau benzénique n'est pas attaqué par l'acide azotique. M. LELLMANN [1]), en traitant la sulfophénylanilide et toluidide par l'acide azotique, a obtenu des produits nitrés, dans lesquels le groupe $C_6H_5SO_2$ est resté intact. Il semble cependant que dans les circonstances où ce chimiste a opéré, le groupe AzO_2 ne remplace pas l'atome d'hydrogène attaché à l'azote.

Lab. d. Chim. org. de l'Université.

Leide, Avril 1884.

---

1) Berl. Ber. XVI. p. 594.

L'action de quelques substances sur la dextrine.

PAR W. K. J. SCHOOR.

Un examen d'une dextrine commerciale m'a fourni l'occasion de faire quelques observations sur l'action de quelques sels et de la glycérine sur la dextrine, qui accélèrent sa transformation en glucose.

Le produit commercial étant très-impur et contenant, outre de l'amidon et différentes dextrines, du glucose [1]), je voulus doser le dernier corps au moyen de la liqueur de FEHLING.

J'obtins en effet une réduction, mais la quantité du protoxyde de cuivre qui se séparait, dépendait de la concentration du liquide et de la durée du chauffage, et augmentait avec elles. Je résolus de ne chauffer qu'au bain-marie au dessous de 100° C.

Je présumais que le liquide alcalin favoriserait la formation du glucose comme dans les expériences de M. BÉCHAMP [2]), qui ont prouvé que les lessives de potasse et de soude agissent sur l'amidon de la même manière que les acides c. a. d. en produisant de la dextrine et du glucose.

M. RIBAN [3]) ayant observé, qu'une solution d'un pour cent d'amidon, obtenue par ébullition et saturée de chlorure

---

1) SULLIVAN, Jahresber. f. Chem. **1874** p. 880.

2) Ann. d. Chem. **100** p. 365.

3) Bull. d. l. Soc. chim. **31** p. 10.

de sodium, contenait, après 3—4 années, sur une partie de dextrine neuf parties de glucose, j'ai ajouté au mélange de dextrine et de la liqueur de FEHLING [1]) une petite quantité d'une solution de chlorure de sodium puis j'ai chauffé. Une très-forte réduction eut lieu, augmentant quand j'ajoutais encore plus de la solution du sel.

En employant une solution de bicarbonate de soude j'ai observé le même phénomène.

De la glycérine, ne réduisant pas elle même la liqueur de FEHLING, causa dans le mélange une forte réduction, dépendant de la quantité ajoutée.

La réduction fut plus forte encore en ajoutant en même temps de la glycérine et l'un des sels susdits. Il me parut même que toute la dextrine était transformée en glucose.

La transformation en glucose s'opère déjà à la température ordinaire en présence de ces sels ou de la glycérine. Une petite quantité de dextrine et de glycérine, dialysée pendant 24 heures causa après évaporation, une très-forte réduction dans la liqueur de FEHLING. Le même résultat fut obtenu en employant un des sels susdits. En prenant ces sels et la glycérine ensemble, l'action dans le dialysateur est plus rapide et la dialyse est plus tôt terminée.

Ces essais provisoires seront suivis d'un examen plus approfondi dont je donnerai les résultats dans ce Recueil.

Leeuwarden, 19 Avril 1884.

---

1) Dans toutes mes expériences j'ai employé les mêmes quantités de la solution de dextrine et de la liqueur de FEHLING, et j'ai chauffé pendant le même temps. Chaque expérience fut comparée à une autre avec la même solution de dextrine mais sans addition de sel.

EXTRAITS.

Sur l'affinité des substances dissoutes pour l'eau.

PAR M. HUGO DE VRIES [1]).

Les recherches importantes exécutées dans ces dernières années par MM. DE COPPET et RAOULT sur la température de congélation des dissolutions aqueuses, ont établi, entre autres faits, que l'abaissement de cette température causé par des substances dissoutes de nature différente est réglé par des lois simples et générales. Ces lois s'appliquent aux abaissements atomiques ou moléculaires, c'est-à-dire aux abaissements produits par une molécule du corps dissous; car ce n'est qu'en étudiant le phénomène en question au point de vue de la théorie moléculaire que l'on aperçoit des relations simples entre des substances de composition différente.

M. DE COPPET fut le premier à appliquer cette méthode dans ses recherches sur la constitution chimique des disso-

1) Extrait des Mémoires de la Société nationale des Sciences naturelles et mathématiques de Cherbourg, T. XXIV.

lutions salines [1]). Il limita ses études aux combinaisons inorganiques, et trouva pour celles-ci la loi suivante: Les substances faisant partie d'un même groupe chimique ont à peu près le même abaissement atomique du point de congélation.

M. Raoult a expérimenté en premier lieu sur les corps organiques [2]), et ses études l'ont conduit à la loi générale suivante: L'abaissement moléculaire du point de congélation a à peu près la même valeur pour tous les corps organiques. Cette valeur est d'environ 17 à 20, en moyenne 18,5, c'est-à-dire qu'une molécule (exprimée en grammes) dissoute dans 100 grammes d'eau abaisse le point de congélation de 18°5 C. Plus tard, la même valeur fut trouvée par lui pour le sulfate de magnésie et pour bon nombre d'acides inorganiques faibles [3]). Les acides minéraux forts, au contraire, les alcalis fixes et les sels des acides organiques et inorganiques ont un abaissement moléculaire qui est environ le double de la valeur précédemment indiquée, c'est-à-dire à peu près 37. Cependant, ces substances diffèrent entre elles très sensiblement, comme les chiffres en question varient pour elles entre 33 et 43. Le chlorure de baryum et de strontium, par exception, donnent environ 50 [4]).

L'abaissement du point de congélation est causé par l'affinité des substances dissoutes pour le dissolvant. C'est à cette même force qu'il faut attribuer le phénomène physiologique de la plasmolyse, ou la contraction du protoplasme vivant, dans les cellules végétales, sous l'action de dissolutions variées. A l'occasion d'études sur ce phénomène, l'auteur avait besoin de connaître les valeurs relatives des forces par lesquelles les solutions de diverses substances causent

---

1) De Coppet. Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines. Annales de chimie et de physique, T. XXIII, p. 366; XXV, p. 502; XXVI, p. 98.

2) Comptes rendus, T. 94, p. 1117; Ann. de chim. et de phys. 5e série T. 28, p. 133 (1883).

3) Comptes rendus, T. 96, p. 1653.

4) Comptes rendus, T. 95, p. 1030.

la plasmolyse. Ces valeurs ne sont autres que les affinités pour l'eau, sous les conditions régnantes dans les cellules, c'est-à-dire dans des solutions très diluées et à la température ordinaire. Elles peuvent être étudiées directement à l'aide des phénomènes plasmolytiques.

Les expériences entreprises dans ce but, et dont la méthode diffère si complètement de celle des savants physiciens nommés plus haut, ont conduit essentiellement à une confirmation des résultats obtenus par eux. Les lois qu'ils ont trouvées pour l'abaissement du point de congélation s'appliquent en général aussi aux phénomènes plasmolytiques, lesquels permettent cependant d'observer quelques relations que l'étude de la température de congélation n'a pas révélées jusqu'à présent.

Les expériences de M. de Vries reposent sur le principe suivant: Quand on place des cellules végétales adultes dans des dissolutions salines fortes, celles-ci leur enlèvent de l'eau et tendent par là à réduire leur volume. Les parois sont assez raides pour résister à cette influence, mais elles se laissent traverser facilement par le sel, et lui permettent d'agir sur le protoplasme. Celui-ci entoure le contenu liquide de la cellule, dont il suit aisément les différentes variations de volumes, mais il ne se laisse pas traverser par les substances dissoutes, soit de son propre contenu, soit du liquide environnant. L'eau seule le traverse aisément, et le liquide cellulaire ordinairement dilué cédera une partie de son eau à la solution concentrée extérieure. Il en résulte une diminution du volume circonscrit par le protoplasme, et cette diminution, si minime qu'elle puisse être au commencement, sera aisément visible au microscope à cause de l'immobilité de la paroi cellulaire. En effet, on voit bientôt le protoplasme quitter la paroi dans une place ou une autre, et s'en isoler de plus en plus, à mesure que la solution artificielle pénètre entre lui et la membrane de la cellule. Par la diminution de volume la concentration du liquide cellulaire augmente peu à peu, et bientôt elle est devenue assez grande pour

faire équilibre à la solution artificielle extérieure. Alors la plasmolyse a atteint le plus haut degré possible dans la solution donnée.

Ceci posé, l'expérience a à rechercher la concentration la plus faible, qui soit encore à même de causer la moindre trace de plasmolyse. Car si l'on détermine cette concentration pour les mêmes cellules, mais avec des solutions de sels différents, on a évidemment des concentrations dans lesquelles ces sels attirent l'eau avec la même force.

Ces concentrations M. de Vries les nomme isotoniques, parce qu'elles font équilibre à la même tension du contenu cellulaire (de ἴσος, égal, et τονος, tension). Il donne le nom de coefficients isotoniques aux rapports entre les concentrations des différentes substances dissoutes dans l'eau, et comme unité il prend l'affinité d'une solution décinormale d'acide oxalique (contenant un équivalent dans les dix litres). Il va sans dire que les concentrations sont exprimées par molécules; elles indiquent les nombres relatifs des molécules du corps dissous dans un volume égal de solution.

Il découle de cette définition, que les coefficients isotoniques expriment la grandeur relative de l'attraction exercée par une molécule d'un corps dissous sur l'eau environnante; ce coefficient est pris égal à deux pour l'acide oxalique.

Deux autres méthodes, fondés sur le même principe, conduisent aux mêmes résultats. Les coefficients isotoniques déterminés par ces diverses méthodes sont réunis dans la table suivante:

COEFFICIENTS ISOTONIQUES.

Premier groupe.

Sucre de canne	$C^{12}H^{22}O^{11}$ . . .	1.9
Sucre interverti	$C^{6}H^{12}O^{6}$	1.9
Acide malique	$C^{4}H^{6}O^{5}$	2.0
Acide tartrique	$C^{4}H^{6}O^{6}$	2.0
Acide citrique	$C^{6}H^{8}O^{7}$	2.0

Deuxième groupe.

Azotate de potasse	$KAzO^3$	3.0
Azotate de soude.	$NaAzO^3$. . . .	3.0
Chlorure de potassium . . .	KCl	3.0
Chlorure de sodium. . . .	$NaCl$	3.05
Chlorhydr. d'ammon. . . .	AzH^4Cl. . . .	3.0
Acétate de potasse	$KC^2H^3O^2$ . . .	3.0
Citrate acide de potasse . .	$KH^2C^6H^5O^7$ . .	3.05

Troisième groupe.

Oxalate de potasse	$K^2C^2O^4$	3.9
Sulfate de potasse	K^2SO^4	3.9
Phosphate de potasse . . .	K^2HPO^4 . . .	4.0
Tartrate de potasse	$K^2C^4H^4O^6$ . . .	4.0
Malate de potasse	$K^2C^4H^4O^5$ . . .	4.1
Citrate acide de potasse . .	$K^2HC^6H^5O^7$ . .	4.1

Quatrième groupe.

Citrate neutre de potasse. .	$K^3C^6H^5O^7$ . . .	5.0

Cinquième groupe.

Malate de magnésie. . . .	$MgC^4H^4O^5$. . .	1.9
Sulfate de magnésie. . . .	$MgSO^4$	2.0

Sixième groupe.

Citrate de magnésie. . . .	$Mg^3(C^6H^5O^7)^2$. .	3.9
Chlorure de magnésium . .	$MgCl^2$.	4.3
Chlorure de calcium . . .	$CaCl^2$	4.3

Si l'on accorde pour ces déterminations une erreur de 0,1, la concordance des nombres trouvés pour les différents membres de chaque groupe est aussi grande qu'on puisse l'exiger, à l'exception seule des chlorures de calcium et de magnésium.

On peut donc formuler les lois empiriques suivantes:

1re Loi. Les coefficients isotoniques ont pour

les membres d'un même groupe chimique à peu près la même valeur.

Cette loi s'applique à des solutions très diluées, d'un à deux pour cent, ou environ. Les solutions plus fortes peuvent offrir des déviations sensibles.

2e Loi. Les coefficients isotoniques des différents groupes sont à peu près entre eux comme 2 : 3 : 4 : 5.

Si l'on essaie de trouver une relation entre la composition chimique des substances étudiées et leur affinité pour l'eau, on peut définir ces groupes de la manière suivante:

	Coeff. Isoton.
Première série	
Corps organiques.	2
Deuxième série; sels alcalins	
2e groupe, un atome d'alcali par molécule. . . .	3
3e groupe, deux atomes „ „ „	4
4e groupe, trois atomes „ „ „	5
Troisième série; sels alcalino-terreux	
5e groupe, dérivés d'une molécule d'acide. . . .	2
6e groupe, dérivés de deux molécules d'acide . .	4

Evidemment cette relation est très simple, et conduit à admettre une troisième loi:

3e Loi. Chaque acide et chaque métal ont dans toutes leurs combinaisons le même coefficient isotonique partiel; le coefficient d'un sel est égal à la somme des coefficients partiels de toutes les parties composantes.

Ces coefficients isotoniques partiels sont:

pour chaque atome d'acide	2
pour chaque atome d'un métal alcalin . . .	1
pour chaque atome d'un métal alcalino-terreux	0

De ces chiffres on peut déduire pour un sel donné quelconque, dans les limites des recherches de l'auteur, le coef-

ficient isotonique. Celui-ci sera par exemple pour le sulfate de potasse $K^2SO^4 = 2 \times 1 + 2 = 4$, pour le sulfate de magnésie $MgSO^4 = 0 + 2 = 2$. De même pour les sels acides, par exemple l'oxalate de potasse $KHC^2O^4 = 1 + 2 = 3$.

Le coefficient partiel des acides organiques dans leurs sels est le même que celui de ces acides à l'état libre. Mais il est évident que cette règle ne s'applique pas aux bases alcalino-terreuses, et probablement non plus aux acides inorganiques forts et aux bases alcalines fixes Les expériences de M. Raoult sur l'abaissement du point de congélation des acides et des bases libres conduisent au même résultat. (Comptes-rendus, T. 96, p. 1653).

Il suit de la troisième loi que dans les doubles décompositions entre des sels neutres, des sels acides organiques et des acides organiques libres, la somme des affinités pour l'eau ne change pas. Mais cette règle ne s'applique plus, si des acides libres forts, ou des bases libres entrent en jeu (M. Raoult. Comptes-rendus T. 96, p. 560).

Reste à considérer la déviation observée dans les chlorures de calcium et de magnésium. L'auteur la croit produite par la concentration encore trop grande des solutions employées (de 0,15 à 0,20 Aeq.), car des solutions beaucoup plus fortes de ces sels (de 1,5 Aeq. par litre) ont donné des déviations encore bien plus grandes que celles citées dans la table.

Quoique M. de Vries ait expérimenté sur un nombre de combinaisons bien moindre que M. Raoult. Il est néanmoins clair que les résultats qu'il a obtenus ne sont sur aucun point en contradiction avec ceux de ses prédécesseurs, mais qu'au contraire ils les confirment aussi bien dans les lois générales que dans les cas spéciaux. Pour appuyer ce dernier énoncé, il cite le fait constaté par M. Raoult, que l'abaissement moléculaire du point de congélation est le même pour le sulfate de magnésie que pour les substances organiques; la même chose se trouve vraie, comme l'indique la table, pour leur coefficients isotoniques. L'exception que présentent

les chlorures précités confirme même ces résultats, car cette déviation fut observée aussi dans les abaissements moléculaires du point de congélation.

L'affinité des substances dissoutes dans l'eau pour leur dissolvant n'ayant été déterminée que relativement par ses expériences, l'auteur a essayé d'en découvrir la grandeur absolue, mais il n'a pas encore fait d'expériences directes à ce sujet. Un calcul de quelques données antérieures sur la grandeur de la tension dans de jeunes cellules, comparée à l'affinité de leur contenu pour l'eau, lui a cependant appris qu'il est permis de considérer cette force pour l'unité des coefficients isotoniques, et pour $H = 1$ gramme dans les dix litres, comme à peu près égale à une atmosphère. C'est-à-dire qu'une dissolution qui contient une demi-molécule, exprimée en grammes, d'une substance organique, dans les dix litres, peut, en absorbant de l'eau, vaincre une résistance d'environ une atmosphère. De la même manière on peut calculer cette valeur pour les autres substances comprises dans la table.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'hydrate de l'acide sulfureux.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

INTRODUCTION.

Les composés, dont on a étudié jusqu'aujourd'hui la dissociation, peuvent être rangés presque tous dans les deux groupes suivants:

»1°. Corps solides, liquides ou gazeux, qui se décomposent en deux corps gazeux. Tels sont:

PCl_5, H_4NCl, H_2SO_4, $C_2H_4O_2$, $C_5H_{11}Br$, N_2O_4, HI etc.

»2°. Corps solides, qui se décomposent en un corps solide et un corps gazeux. Tels sont:

$CaCO_3$, $AgCl3NH_3$, $Na_2HPO_4 12H_2O$, NH_4Cl3NH_3, SeO_2HCl."

Pour ces derniers on a démontré, qu'à chaque température correspond une valeur fixe de la tension de dissociation — valeur qui va en croissant à mesure que l'on chauffe davantage.

Quelques hydrates solides de gaz semblent suivre la même loi. C'est ce que M. ISAMBERT a démontré pour la dissocia-

tion de l'hydrate de chlore; tandis que la même loi semble découler des expériences de M.M. Wroblewsky, Cailletet et de Forcrand, sur les hydrates de CO_2, PH_3, H_2S, pour lesquels les valeurs des tensions de dissociation n'ont été déterminées qu'approximativement.

Pour compléter ces recherches, j'ai étudié les conditions de l'existence et de la formation des hydrates de SO_2, de HCl, et aussi du brome — ce dernier comme premier exemple d'une combinaison de deux liquides. En même temps j'ai eu l'occasion de faire quelques observations sur l'hydrate de chlore.

§ 1. DISSOCIATION DE L'HYDRATE DE L'ACIDE SULFUREUX.

La composition et le point de fusion (prétendu) de cette combinaison ont été determinés avec des résultats différents. Divers auteurs ont trouvé les formules: $SO_2 9H_2O$, $SO_2 11H_2O$, $SO_2 15H_2O$, et les points de fusion de -2° à $+5^o$. Il me semblait que ces différences pourraient être expliquées aisément, du moment que l'on connaîtrait la loi que suit la dissociation de cette combinaison. C'est pourquoi j'ai commencé à l'étudier à l'aide de l'appareil suivant:

»Le ballon A (voir Pl. IV Fig. 1), destiné à recevoir l'hydrate sulfureux, a une capacité de 100 c.c. et porte un tube *d e f*, muni d'un robinet B à trois voies. Ce tube est joint au tube C par deux pièces rodées *f g* et *g h*. Le tube *h k*, long de 70 c.m. et épais de 11 m.m., sert de manomètre; il conduit par un tube épais en caoutchouc, *k l*, au réservoir D, rempli de mercure.

»Les pièces *f g* et *g h*, enduites en *g* d'un mélange de graisse et de cire, permettent d'agiter continuellement la pièce supérieure de l'appareil, pourvu que la pression intérieure ne s'élève pas au dessus de $1^1/_2$ atmosphères. Les tubes C et D peuvent glisser le long d'un support, derrière lequel se trouve une règle divisée en millimètres. On s'est

servi d'une loupe pour mesurer les différences de niveau du mercure.

»Pour mettre l'appareil en fonction, le robinet B est placé dans la position I. Le gaz sulfureux lavé [1]) est introduit par le tube *a b* dans l'eau, qui remplit la moitié du ballon A. L'air et le gaz non absorbé s'échappent par *m*. Après saturation à 0° et cristallisation de l'hydrate, le tube *a* est retiré en haut, au-dessus de l'étranglement *c*, qu'on ferme après à la lampe.

»Après avoir tourné le robinet dans la position II, l'air est chassé de C par le mercure; ensuite le robinet est tourné une seconde fois, jusqu'à ce qu'il occupe la position III, où il y a communication entre A et C, de sorte que la pression du gaz peut s'exercer sur le mercure."

J'ai d'abord voulu voir, si l'hydrate sulfureux suivait la loi de M. Debray, c'est-à-dire, s'il y avait vraiment une tension de dissociation constante, indépendante de la quantité de l'hydrate, de la quantité de la solution, et du volume du gaz, la température restant la même.

J'introduisis dans le ballon A 40.88 gr. d'eau et 11.42 gr. de SO_2 (environ 4 litres), avant de joindre les pièces B et C en *g*. Après cela A fut placé dans un vase de 3 litres, rempli d'eau et de glace. Ce vase était enveloppé de deux autres, et l'espace entre ces deux derniers également rempli de glace. La température de l'eau, qui environnait le ballon A, restait une journée entière constante à 0°.15 [2]).

Au commencement de l'expérience l'équilibre s'établit très lentement. L'hydrate, bien que largement impregné de la solution, formait une masse cohérente. A mesure qu'une

---

1) J'ai dégagé l'acide sulfureux, dont je me suis servi, d'une solution de ce corps dans du camphre, qui, saturée à 0°, fournit par un chauffage modéré, un courant de gaz facilement à régler.

2) Toutes les températures ont été déterminées au moyen d'un thermomètre de Geissler, divisé en 0°.1, dont le zéro fut contrôlé plusieurs fois.

plus grande quantité de gaz était expulsée, (l'hydrate cristallin diminuant et la solution augmentant) l'équilibre s'établissait plus rapidement, surtout quand on agitait la pièce supérieure de l'appareil. Pour expulser du gaz, je chauffais A à la main jusqu'à ce que la pression en C fut plus grande que celle de l'atmosphère. Après avoir tourné le robinet B dans la position I, un échauffement prolongé permettait d'expulser une quantité quelconque du gaz, qu'on recueillait sur le mercure pour être mesuré.

cc. de gaz expulsés.	Composition du mélange en A.	Temps écoulé après l'expulsion.	Tension du gaz.	Remarques.
0	$\pm SO_2 13H_2O$	1 heure	49.2 c.m.	l'équilibre n'est pas atteint; l'absorption continue.
115		4 heures	46.8 »	
230	$\pm SO_2 14H_2O$	2 »	30.2 »	la tension reste constante.
575		10 minutes	30.8 »	
190	$\pm SO_2 17H_2O$	10 »	30.7 »	

Donc :

A la température de 0°.15 il y a équilibre, aussitôt que la tension du gaz sulfureux a atteint la valeur de 30.5 centimètres. Cette valeur est indépendante des quantités de l'hydrate solide et du liquide (d'après les trois dernières expériences), et doit être envisagée comme la tension de dissociation de l'hydrate solide [1]).

En outre je me suis assuré qu'en agrandissant le volume du gaz libre (en faisant descendre le mercure de *f* en *k*), il y avait dissociation de quelques cristaux à la surface en A, jusqu'à ce que la tension eut atteint de nouveau 30.5 c.m. Au contraire, en diminuant le volume du gaz libre, j'observai une absorption et une formation de nouveaux cristaux.

Il est à remarquer, qu'un prompt établissement de l'équi-

---

1) Il est à présumer, que dans cette tension la vapeur d'eau entre pour une valeur, qui ne diffère que très-peu de sa propre tension.

libre exige la présence d'une grande quantité de la solution. Alors seulement l'agitation de l'appareil suffit pour amener continuellement de nouveaux cristaux à la surface [1]). J'ai calculé à l'aide des données des §§ 2 et 4, que la première fois que l'équilibre s'établit, à savoir après 2 heures, environ $^2/_5$ de la masse était liquide.

Après avoir démontré la constance de la tension de dissociation pour 0°, j'ai déterminé les valeurs de cette tension pour d'autres températures. Le même bain m'a servi pour régler la température. Entre les vases 2 et 3 je mis toujours de l'eau d'une température de 1° à 2° au-dessous de la température du vase intérieur, pour compenser autant que possible l'échauffement produit par l'air ambiant, dont la température était de 15° à 20°.

Pour m'assurer de la concordance entre les températures du bain et de l'hydrate en A, je me suis servi de la méthode suivante. Soit 7° la température dans la voisinage de laquelle je veux faire une expérience. J'élève la température de A à 7°.5 à peu près, avant de plonger le ballon dans le bain, qui a une température de 6°.5 environ. En agitant constamment le ballon A, sa température descend peu à peu, il y a absorption du gaz et le mercure monte en C. En même temps la température du bain monte très-lentement. Le mercure s'élève en C avec une lenteur croissante, jusqu'à ce que les températures de A et du bain sont devenues égales. Il reste alors quelque temps stationnaire, puis prend une marche descendante, lorsque le bain commence à céder de la chaleur au ballon A. Il y a donc un minimum de pression facile à observer. La température pendant ce temps est notée; elle est égale à celle du ballon A. J'ai déterminé ainsi les tensions suivantes:

---

1) Ici se manifeste donc la même perturbation qui a été observée dans l'étude de la dissociation des sels hydratés.

Numéro de l'expérience.	Température.	Tension.	Numéro de l'expérience.	Température.	Tension.
12	0°.15	30.8 c.m.	15	9°.05	102.2 c.m.
13	0°.15	31.0 »	17	9°.55	108.8 »
7	2°.80	43.2 »	18	9°.60	109.4 »
2	4°.45	51.9 »	8	9°.85	114.7 »
11	4°.60	53.0 »	19	9°.90	115.6 »
1	4°.65	53.4 »	21	10°.00	117.7 »
6	4°.90	55.2 »	20	10°.20	122.3 »
4	6°.00	66.6 »	22	10°.70	135.6 »
14	6°.75	74.3 »	23	10°.80	136.8 »
5	7°.05	75.4 »	24	10°.95	141.0 »
10	7°.35	80.1 »	25	11°.30	150.3 »
3	7°.60	81.5 »	26	11°.55	159.6 »
16	8°.40	92.6 »	27	11°.75	166.6 »
9	8°.95	100.8 »	28	12°.05	175.7 »

Entre les expériences 7 et 8, 100 c.c. du gaz ont été expulsés; 250 c.c. entre les expériences 12 et 13. Les N°. 16—20 et 21—28 forment deux séries nouvelles. A mesure que la température monte l'équilibre s'établit sous une pression plus grande. Chaque fois l'accroissement de la température, ou du volume du gaz libre, fut accusé par la décomposition d'une partie de l'hydrate; tandis qu'un abaissement de la température ou une diminution du volume du gaz fut accompagné de la formation d'une nouvelle quantité de l'hydrate.

La tension est encore indépendante de la quantité de l'hydrate, ce qui résulte de la comparaison des séries 1—7, 8—12, 13—15, 16—20, 21—28. Les valeurs de la dernière série sont obtenues au moyen d'un appareil qui fut modifié pour deux raisons.

D'abord la liaison des pièces *f g* et *g h* ne put plus résister à la pression, quand celle-ci dépassait 120 c.m. Ensuite il parut nécessaire que les cristaux de l'hydrate furent aussi exempts de solution que possible, parce que la solution qui existe auprès de l'hydrate contient une quantité de SO_2, qui va en croissant avec la température (comme je vais le démontrer dans le § 2). Par conséquent, en élevant la tem-

pérature du ballon A, il est nécessaire qu'une partie de l'hydrate se dissocie, non seulement pour augmenter la pression du gaz libre, mais aussi pour saturer davantage la solution déjà présente. En outre, à mesure que la température s'élève, la même quantité de l'hydrate livrera une quantité de gaz de plus en plus faible.

On comprend donc aisément, que la température à laquelle une quantité donnée de l'hydrate sera dissociée complètement, dépendra: 1°. de cette quantité, 2°. du volume du gaz libre, 3°. de la quantité de la solution, qui, dès le commencement, se trouve renfermée entre les cristaux. Or, la masse molle de cristaux fins, que l'on obtient par la cristallisation spontanée d'une solution saturée, renferme toujours une très-grande quantité de la solution, ce qui accélére la dissociation totale.

J'ai donc employé pour les expériences N°. 21—28 l'appareil représenté par la Fig. 2 Pl. IV. Le réservoir A, d'une capacité de 400 c.c., sert de manomètre au lieu du tube C de la fig. I. Le niveau du mercure étant en *a*, le gaz sulfureux est introduit par *b* dans A, et passe par le tube en caoutchouc épais *c d* et le tube étroit *d e* jusque dans le ballon B. Ce ballon est entouré de glace et muni d'un tube *f g*, fermé en *g* par une baguette de verre. Aussitôt que l'eau en B est saturée, et qu'une cristallisation de l'hydrate a eu lieu, *d* est joint avec *e* et fortement lié. La baguette en *g* est ôtée, et le courant de gaz SO_2 qui continue sans cesse, chasse la plus grande partie de la solution incluse entre les cristaux. Puis *b* et *f* sont fermés à la lampe.

Comme les cristaux ne pouvaient de cette manière être privés entièrement du liquide, (voir aussi § 4) le gaz dans A était destiné à saturer davantage le restant de la solution, afin que les cristaux pussent subsister jusqu'à la température maximum. Cependant, comme presque tout le gaz du réservoir avait été absorbé, au moment de la disparition des derniers cristaux (à 12°.05), je n'étais pas sûr que cette température limite avait été atteinte.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY CALIFORNIA.

Or il est clair que, si l'on opère sur des cristaux secs, et si d'avance on augmente la pression du gaz jusqu'à ce qu'elle dépasse la tension de dissociation, aucun cristal ne pourra se dissocier. La plus forte pression du gaz, qu'on puisse atteindre dans l'appareil décrit, est celle, sous laquelle le gaz sulfureux devient liquide dans la partie la plus froide (le ballon A). La limite de l'existence de l'hydrate et sa décomposition totale seront donc observées à la température, qui correspond à une tension de dissociation égale à la tension maximum du gaz sulfureux liquéfié. C'est ce que l'expérience a confirmé.

J'ai déterminé cette température de la manière suivante. Un tube en verre mince était rempli en partie de volumes égaux d'acide sulfureux liquide et d'eau, en partie de gaz sulfureux. Le diamètre étant d'environ 8 m.m., les liquides purent être mélangés facilement en agitant le tube, tenu par une pince à ressort. En refroidissant à quelques degrés au-dessous de 0°, toute l'eau fut convertie en hydrate, tandis que la majeure partie du SO_2 liquide restait libre.

Peu à peu la température du bain d'eau fut élevée. Il n'y eut aucune trace de dissociation avant que la masse eut atteint 12°. Entre 12° et 12°.25 les cristaux disparurent totalement, et les deux couches liquides de SO_2 et de la solution aqueuse se montrèrent de nouveau. Afin de préciser encore plus rigoureusement la température limite de la décomposition, une petite quantité de cristaux fut reproduite dans le tube. En variant très-lentement la température du bain, j'ai pu observer que cette quantité

s'accrût de 11°.9 à 12°.05,
diminua et disparût de 12°.15 à 12°.25,
ne varia pas de 12°.05 à 12°.15,

d'où l'on peut conclure que 12°.1 est la plus haute température, que l'hydrate sulfureux puisse atteindre en présence de l'acide sulfureux liquide (non comprimé).

En représentant maintenant par une courbe (I Fig. I Pl. I) les valeurs des tensions de dissociation, et par une autre

(III Fig. I Pl. I) les tensions de l'acide sulfureux liquide, d'après les déterminations de MM. REGNAULT [1]) et SIMS [2]), — il résulte de l'inspection de ces deux courbes, que leur point d'intersection ne correspond pas à 12°.1. Cela ne peut tenir qu'à une seule cause, à savoir: que la tension du SO_2 liquide, saturé d'eau, soit moindre que celle de l'acide sec.

Cette différence a été constatée par une observation directe. J'ai employé l'appareil de la figure 3 Pl. IV. Le tube A fut rempli pour la moitié de SO_2 liquide et d'eau, et lié fortement par le point effilé au tube en caoutchouc *a b*. Après avoir expulsé l'air par *d*, en chauffant A à la main (le niveau du mercure étant en *c*), *d* fut fermé à la lampe. J'ai obtenu les tensions suivantes:

Température.	Tensions. SO_2 liquide et hydrate solide.	Tensions. SO_2 liquide et hydrate liquide.
0°.1	113.1 c.m.	—
3°.05	127.0 »	127.5
6°.05	141.9 »	141.8
9°.05	158.2 »	158.3
11°.0	170.1 »	170.4
11°.9	176.2 »	175.6
12°.1	177.3	
13°.0	—	182.3

Les mesures de la 1ere série ont été faites, après avoir transformé l'eau avec une partie du SO_2 liquide en hydrate solide.

De même que dans le tube clos, la quantité totale de l'hydrate devint liquide à la température de 12°.1. Pendant ce temps la tension restait absolument constante; donc la valeur de 177.3 c.m. représente aussi bien la tension de l'acide sulfureux liquide, saturé d'eau, que celle de l'hydrate solide.

---

1) Mém. de l'Institut XXVI p. 583.

2) Lieb. Annal. **118** p. 344.

Les tensions de la 2ième série furent obtenues avec le mélange des deux solutions (SO_2 dans H_2O et H_2O dans SO_2) qui fut produit par la dissociation de l'hydrate solide [1]). Il existe un accord complet entre les valeurs des deux séries. La courbe II (Fig. I Pl. I) qui les représente est située au-dessous du N°. III: la tension du SO_2 liquide, saturé d'eau est moindre que celle de l'acide sec [2]).

Le point d'intersection des courbes I et II correspond à une température de 12°.1, qui est en même temps la température de la décomposition de l'hydrate en vase clos. Il est clair, que cette température ne peut être dépassée, sans que la tension de l'hydrate deviendrait plus grande que celle du SO_2 liquide. Cette tension ne pourrait s'établir, car immédiatement une partie du gaz serait liquéfiée, une quantité nouvelle de l'hydrate serait dissociée, et la liquéfaction continuerait jusqu'à la décomposition totale.

Il résulte de l'exposé précédent que les nombres divers [3]) qu'on a donnés jusqu'ici pour le point de fusion de l'hydrate, sans prendre garde à sa dissociation, n'ont aucune valeur scientifique.

Une quantité donnée de l'hydrate peut se dissocier à une température quelconque, si l'on empêche le gaz d'atteindre la tension nécessaire pour établir l'équilibre, par exemple en opérant à l'air libre, ou dans un vase clos de capacité

---

1) L'hydrate ne se formait pas de nouveau, quand le mélange fut refroidi jusqu'à 3°.

2) Qu'il me soit permis de remarquer, que c'est le premier exemple d'un mélange de deux liquides, dont la tension est moindre que celle du liquide le plus volatil Ce cas ne s'était pas encore présenté, comme l'avait remarqué M. Konowalow: Wiedem. Annal. **14** p. 34 et 219.

3) Pierre, 4°: Annal. de Chim. et de Phys. [3] **23** p. 416.

Schönfeld 3°.4: Lieb. Annal. **95** p. 19.

De la Rive 4°—5°: Pogg. Annal. **15** p. 523.

Döpping —2° à —1°: Petersb. Bullet. Acad. **7** p. 100.

suffisante. Plus la quantité d'hydrate est petite, plus la température de la décomposition totale s'abaissera.

Cependant il existe une température, comparable au point d'ébullition d'un liquide, qui donne une limite pour l'existence de l'hydrate à l'air libre. C'est la température correspondante à une tension de dissociation de 76 c.m. La courbe donne 7°.1 pour cette température. C'est la température la plus haute que l'hydrate puisse atteindre dans un vase ouvert.

Je m'en suis assuré de la manière suivante.

J'ai plongé un large tube à essai dans un bain dont la température variait peu entre 6°.9 et 7°.3. Je fis passer un courant rapide de SO_2 dans l'eau, que contenait ce tube. Plusieurs fois j'ai pu observer une formation de l'hydrate à 6°.9—7°.0, produite par l'introduction d'un petit cristal. A 7°.2—7°.3 les cristaux présents disparurent, bien que le courant de gaz continuait. Enfin il n'y eut ni diminution ni formation à 7°.0—7°.2.

Par conséquent: la température de 7°.1 est une température limite, que l'hydrate ne peut atteindre en vase ouvert que dans les conditions les plus favorables. Je propose de la nommer: le point critique de décomposition en vase ouvert. De même la température de 12°.1 présente une limite pour l'existence de l'hydrate en vase clos, qu'il ne peut atteindre que si la quantité de la solution et le volume non occupé du vase sont assez petits, ou bien s'il y a de l'acide liquide en excès. Je nommerai cette température: le point critique de décomposition en vase clos.

Nous retrouverons ces points dans l'étude des hydrates du chlore, du brome et de l'acide chlorhydrique. Quant aux autres hydrates déjà connus, leurs températures critiques en vase ouvert sont toutes au-dessous de 0°, mais elles n'ont pas été exactement déterminées. La température critique en vase clos a été observée pour les hydrates de H_2S [1]) et de

---

1) De Forcrand, Compt. Rend. **94** p. 967 et Annal. de Chim. et de Phys. [5] **28** p. 9.

PH_3 [1]) et doit correspondre également à la température, où la tension de dissociation devient assez grande pour liquéfier le gaz.

On peut s'en assurer aisément pour l'hydrate de H_2S, en traçant encore les courbes, (N°. III, IV, V, Fig. 2, Pl. I) qui représentent les tensions de dissociation (A) et celles du gaz liquéfié (B).

Les données de MM. Cailletet et de Forcrand offrent peu d'accord. Cependant tous les deux donnent 29° à 30° pour la plus haute température à laquelle l'hydrate a été observé. Si l'on continue la courbe III au delà du dernier point (7) exactement connu, on voit qu'elle rencontre en effet la courbe V de l'acide sulfhydrique liquéfié, à 29° ou 30°. Il ne reste donc qu'à préciser plus rigoureusement cette température, et à déterminer la tension correspondante, qui sans doute sera égale à celle de l'acide sulfhydrique liquéfié et saturé d'eau.

Pour l'hydrate de PH_3, l'accord entre la température de la décomposition totale et le point d'intersection des deux courbes reste incertain, tant que la courbe B reste inconnue. Enfin, pour l'hydrate de CO_2 [2]) on peut présumer, que la température limite en vase clos sera $\pm$ 10°, parce que cette température correspond au point d'intersection des deux courbes (I et II, Fig. 2, Pl. I), obtenu en continuant la première un peu au delà du point *b*.

MM. de Forcrand et Cailletet ont nommé cette température le point critique de décomposition, et l'ont défini comme la température au-dessus de laquelle l'hydrate se détruit sous une pression quelconque (plus grande que celle qui détermine la liquéfaction du gaz). Cependant l'exposé de leurs expériences laisse quelques doutes sur la question si cette température est en effet le point critique *absolu* de décomposition.

---

1) Cailletet, Compt. Rend. **95** p. 58.

2) Wroblewsky, Compt. Rend. **94** p. 1356 ou Wiedem. Annal. **18** p. 305.

Si je ne me trompe, ces savants n'ont soumis à une plus forte pression que les deux couches liquides, formées après la décomposition totale de l'hydrate. Alors l'hydrate n'a pas reparu; ce qui ne prouve rien, attendu que M. Cailletet lui-même fait mention de la difficulté d'obtenir l'hydrate, à moins qu'une petite trace solide ne soit déjà présente (voir aussi § 3). En outre la grandeur de cette pression n'est pas indiquée pour l'hydrate de PH_3, et semble n'avoir pas été portée au delà de 50 atmosphères pour l'hydrate de H_2S — soit 25 atm. seulement au-dessus de la pression qui causa la liquéfaction du gaz —. Cette augmentation est trop faible pour décider si la température de décomposition s'élève ou non avec la pression, d'autant plus que cette température n'est connue qu'à un degré près.

La question n'étant donc pas décidée, j'ai soumis à l'expérience l'hydrate de l'acide sulfureux dans le tube à compression de l'appareil de M. Cailletet. Après plusieurs tentatives j'ai réussi à introduire dans le tube, rempli de gaz sulfureux, une goutte d'eau d'une grandeur telle, qu'après la formation de l'hydrate et la compression il resta une quantité suffisante d'acide sulfureux liquide: condition nécessaire pour l'étude de l'hydrate à des températures plus hautes que le point de liquéfaction du gaz sulfureux. Jusqu'à cette température aucune décomposition n'eut lieu.

En élevant maintenant la pression au-dessus de la tension de l'acide liquide, j'ai observé que l'hydrate peut exister à des températures de plus en plus élevées. J'ai répété cette expérience plusieurs fois. J'ai vu qu'à chaque pression correspond une température au-dessus de laquelle l'hydrate se détruit, tandis qu'il se récompose sous une pression plus forte.

Le point de liquéfaction du gaz sulfureux n'est donc pas le point critique absolu de décomposition de l'hydrate. J'ai tâché de déterminer les pressions et les températures correspondantes aussi exactement que possible:

Numéros de l'expérience.	Pressions en Atmosphères.	Températures de décomposition.
29	20	12°.9
30	40	13°.6
31	60	14°.2
32	80	14°.8
33	100	15°.3
34	125	15°.8
35	150	16°.2
36	175	16°.5
37	200	16°.8
38	225	17°.1

L'exactitude de ces températures ne surpasse pas 0°.1 à 0°.2.

Probablement à cause du petit diamètre des tubes, (qui seuls résistent à une forte pression) l'équilibre s'établit très lentement dans une masse de cristaux un peu grande. C'est pourquoi j'ai toujours déterminé le point de décomposition sous une pression constante, en observant le moment, où une mince croûte de cristaux commençait à disparaître ou à reparaître [1]). La plus haute température, à laquelle j'ai vu reparaître les cristaux dans une partie du tube, où ils avaient disparu auparavant, est 16.°8.

Le tube à compression était environné d'un réservoir contenant 2 litres d'eau, agitée continuellement. La température ambiante étant de 13° à peu près, j'ai aisément pu régler la température du bain.

La courbe IV Fig. I Pl. I. représente non seulement ces dernières pressions, mais aussi les tensions de 0° à 12°.1 sur une même échelle.

On voit que:

Le point de liquéfaction du gaz sulfureux est un point de discontinuité.

Un tel cas n'a pas été signalé antérieurement. Il est

---

1) Le plus souvent quelques variations de température suffirent pour obtenir une telle croûte en présence d'une solution aqueuse et de beaucoup d'acide liquide. Jamais je ne laissais disparaître totalement les cristaux.

très-vraisemblable qu'il se présentera aussi en étudiant mieux les conditions d'existence des hydrates de H_2S, de PH_3, et de CO_2.

Après avoir dépassé ce point, il faut que la pression augmente avec une vitesse beaucoup plus grande, pour empêcher la dissociation de l'hydrate.

Quant au point critique absolu de décomposition, je n'ai pu l'atteindre.

§ 2. RELATIONS ENTRE L'HYDRATE SOLIDE ET L'HYDRATE LIQUIDE.

Les expériences précédentes ont appris que l'hydrate de l'acide sulfureux peut exister en présence du gaz ou du liquide sulfureux, soumis à une pression suffisante.

Nous n'avons pas fait attention jusqu'ici à la solution qui d'ordinaire accompagne les cristaux, et dont la présence en quantité considérable offrit même la meilleure condition pour déterminer la tension de l'hydrate.

Or, tandis que dans l'appareil employé pour la dissociation l'équilibre s'établit immédiatement dans le gaz pour la partie des cristaux, qui se trouvent à la surface, — pour une autre et souvent la plus grande partie, l'équilibre s'établit d'abord dans la solution aqueuse.

Quelle est sa composition? — Evidemment, il est nécessaire qu'elle soit saturée sous la pression qui règne en vertu de l'existence de l'hydrate solide. En outre j'ai prouvé par l'analyse, que la solution (A), qui accompagne l'hydrate à 0°, a la même composition que celle (B), qui est saturée sous une pression égale à la tension de l'hydrate à 0°. J'ai obtenu:

Quantité de SO_2 dissoute dans une partie d'eau [1]: A 0.104; B 0.106 [2]).

---

1) L'analyse fut faite de la solution, renfermée dans le ballon B du tube Fig. 6 Pl. IV (voir § 4).

2) Une solution saturée sous 76 c.m. se trouvait dans un ballon effilé,

Pour les températures de 2° à 10° j'ai calculé d'après les tables de M. Sims [1]), la composition d'une solution, saturée sous une pression égale à la tension de l'hydrate.

Pour 12°.1 j'ai déterminé la composition de cette solution, en analysant une solution préparée au moyen de l'acide liquide, de la manière suivante. Dans la partie A de l'appareil Fig. 4 Pl. IV j'introduisis trois volumes d'eau et un volume d'acide sulfureux liquide, et je fermai à la lampe l'étranglement *a*. Après avoir fermé le robinet C, l'appareil fut longtemps agité dans un bain de 12°.1. Après saturation je laissai passer une partie de la solution aqueuse par C dans le tube B, qui fut fermé à la lampe.

Table I. Solution de SO_2, qui accompagne l'hydrate.

Température.	Tension de la solution.	Quantité de SO_2 dissoute dans 1 p. d'eau.
0°	31 c.m.	0.104
2°	39 »	0.118
4°	49.5 »	0.135
6°	66 »	0.161
7°	75.2 »	0.174
8°	87 »	0.191
10°	118 »	0.236
12°.1	177 »	0.310

---

lié à un tube manométrique. Une partie du gaz sulfureux fut expulsée, jusqu'à ce que la tension à 0° fut 33 c.M. Le ballon fut séparé du tube, et son contenu fut analysé.

1) Dans Lieb. Ann. **118** p. 340 M. Sims a publié des tables contenant la solubilité de SO_2 à 7°, 20°, 40°, 50°, sous des pressions différentes. Quoique cette solubilité ne soit pas proportionnelle à la pression, j'ai pourtant pu déduire de ces données, que l'augmentation de la solubilité est à peu près constante. La pression augmentant de 10 c.m., la quantité de SO_2 qui se dissout de plus dans une partie d'eau, s'élève à:

0.022	à	7°	0.0075	à	40°
0.013	„	20°	0.006	„	53°

Pour 0° la valeur 0.030 se déduit des deux premières valeurs des tables I et II. Par interpolation on trouve aisément les valeurs pour chaque tem-

La courbe I Fig. 1 Pl. II, qui représente ces valeurs, montre nettement que la solution qui accompagne l'hydrate, contient une quantité de SO_2, qui va en croissant de plus en plus avec la température.

En abaissant donc la température d'un appareil, qui contient de l'hydrate solide, de la solution et du gaz, l'hydrate s'accroît aux dépens du gaz en solution aussi bien que du gaz libre.

En élevant la température l'action inverse a lieu, comme je l'ai déjà indiqué p. 35. Puisque la solution qui existe à 12°.1, a à peu près la composition $SO_2 11 H_2O$, et que le mélange de l'hydrate et de la solution, qu'on obtient à 0°, contient tout au plus la même quantité qu'un hydrate $SO_2 13 H_2O$, il est clair qu'avec cette masse on ne peut atteindre la température de 12°.1 dans l'étude de la dissociation (p. 35).

L'hydrate solide ayant la composition $SO_2 7 H_2O$, la solution, qui peut accompagner les cristaux à 12°.1, renferme moins de SO_2 que ceux-ci. Il serait fort intéressant de connaître la composition de ces solutions à des températures plus élevées. Sans doute la quantité de SO_2 augmente encore; mais on ne saurait décider d'avance, si la courbe des solutions (N°. I Fig. 1 Pl II) présentera aussi un point de discontinuité à 12°.1, ou si elle sera continue. Dans le dernier cas la solution aurait atteint à + 15° environ la même composition que l'hydrate.

Dans l'étude de la dissociation j'aurais donc déjà dépassé ce point.

Enfin la table I nous permet de voir dans quelles conditions on peut se procurer aisément l'hydrate. J'ai déjà eu l'occasion de remarquer (p. 39), qu'au-dessous de 7°.1 la formation de l'hydrate est possible en introduisant un cou-

---

pérature. Par exemple, à 6° la quantité de SO_2 augmente de 0.023; la solution saturée sous 66 c.m. contiendra donc (voir table II) 0.184 — 0.023 = 0.161 SO_2, sur une partie d'eau.

rant de gaz dans l'eau. Cependant l'hydrate ne se forme pas dès le premier moment; il ne peut exister dans la solution avant que celle-ci ait atteint la composition donnée dans la table I. Aussi un petit cristal de l'hydrate, introduit trop tôt, ne tarde pas à disparaître.

Au contraire, si l'on a une solution saturée sous une pression de 76 c.m. à des températures au-dessous de 7°.1, au moment où l'on introduit un petit cristal — il y a formation de l'hydrate en quantité de plus en plus abondante, à mesure que la température de la saturation est plus basse.

C'est ce qui suit de la table suivante:

Table II. Solution de SO_2, saturée sous 76 c.m. pression.

Température.	SO_2 dissous dans 1 p. d'eau.	Observateur.
0°	0.236	Roozeboom
2°	0.218	»
4°	0.201	»
6°	0.184	»
7°	0.176	Sims
8°	0.168	»
10°	0.154	»
12°	0.142	»

La courbe II Fig. 1 Pl. II, qui représente ces valeurs, coupe la courbe I au point correspondant à 7°.1. Au-dessus de cette température la solution saturée sous une pression de 76 c.m. est plus faible que celle, qui peut accompagner les cristaux. Au-dessous de 7°.1 le cas inverse a lieu, et les différences entre ces deux solutions devenant de plus en plus grandes avec l'abaissement de la température, — la quantité de l'hydrate solide qui peut se déposer de la solution saturée s'accroît proportionnellement.

On peut calculer ces quantités [1]).

---

1) Dans une solution saturée à 0°, il peut se déposer 39.9 % comme hydrate $SO_2 7H_2O$, de sorte que la solution qui reste a la composition donnée dans la table I. Ainsi se dépose à 6° : 8.4 %, à 7° : 0.8 % dans la solution saturée.

La règle suivante peut donc être posée:

L'hydrate de l'acide sulfureux peut se former dans chaque solution, qui renferme plus de SO_2, qu'elle n'en peut contenir sous une pression, égale à la tension de dissociation de l'hydrate à la température présente.

En 1882, M. Wroblewsky, à l'occasion de ses recherches sur l'hydrate de CO_2, avait proposé la règle générale:

»L'eau ne peut se convertir en hydrate d'un gaz, que lorsqu'elle tient en dissolution la quantité de gaz correspondante à la composition de cet hydrate."

Cette règle, déjà peu vraisemblable dans le cas de l'hydrate de CO_2 [1]), ne peut donc pas être admise dans le cas

---

1) M. Wroblewsky (Compt. Rend. **94** 1356 et Wiedem. Annal. **18** 305) obtint l'hydrate de CO_2 en produisant à 0° une détente de 30 à 13 atmosphères, et suppose l'abaissement de la température, produit ainsi, suffisant pour faire correspondre la solubilité du gaz à la composition de l'hydrate $CO_2 8H_2O$. Or, cette composition correspond à un coefficient d'absorption 155, tandis que ce coefficient a une valeur de:

23.25 pour 12° et une pression de 30 atmosphères,
33.74 „ 0° „ „ „ „ „ „ .

Il est donc très-peu probable, que l'abaissement de la température est allé assez loin au-dessous de 0° pour faire varier ce coefficient de 34 à 155, même en admettant qu'il varie considérablement avec la température. En tout cas, la preuve n'est pas fournie et je serais plutôt tenté de supposer que la détente a causé la formation d'un petit cristal de glace, qui a provoqué à son tour la formation de l'hydrate, de la même manière que chez l'hydrate de SO_2 (§ 3), tandis que la quantité de l'hydrate formée a été d'accord avec la règle énoncée ci-dessus.

De cette manière on peut arriver en même temps à une interprétation plausible du fait curieux, (Wied. Ann. p. 306), qu'une partie seulement de la solution a donné l'hydrate, tandis que le reste s'est congélé.

Supposons que la solution saturée à 0° sous 30 atm., ne perd rien du gaz dissous par une détente brusque. Cette solution contient 6.65 p. de CO_2 dans 100 p. d'eau. Son point de congélation ne sera pas loin de —3°, selon la loi de M. Raoult (Annal. Chim. Phys. 5] **28** p. 138). Si un petit cristal de glace, formé après la détente, provoque maintenant la formation de l'hydrate $CO_2 8H_2O$, — la quantité formée sera telle, qu'il reste une solution saturée sous une pression de 13 atm. (tension de l'hydrate solide à 0°), contenant 3.86 p. de CO_2 dans 100 p. d'eau. Seulement $^1/_{10}$ de la solution

de l'hydrate de SO_2, dont la formation est possible dans des solutions qui contiennent beaucoup moins de gaz que cet hydrate. Le même cas se présente chez les hydrates de Cl_2, de Br_2 et de HCl; la règle donnée ci-dessus se trouve exacte pour tous.

§ 2. CIRCONSTANCES, QUI DÉTERMINENT LA FORMATION DE L'HYDRATE.

J'ai observé que toutes les solutions qui, conformément à la règle du § précédent, pouvaient laisser déposer de l'hydrate solide, en donnaient au moment même où un petit cristal de l'hydrate y était introduit. Sans cristal la solution peut rester liquide [1]).

Elles peuvent donc être comparées à des solutions dites sursaturées. Aussi, comme chez celles-ci, j'ai pu observer l'influence de diverses circonstances sur la cristallisation:

1°. l'action des corps cristallins,

2°. l'action du frottement,

3°. l'action d'un abaissement de température.

1. Parmi les corps cristallisés suivants:

$NaCl$, $CaFl_2$, Al_2O_3, FeS_2, SnO_2,
H_2O, SiO_2, Fe_2O_3, HgS, MoS_2, $CaCO_3$,
KNO_3, $CaSO_4 2H_2O$, $FeSO_4 7H_2O$, $CuSO_4 5H_2O$,

je n'ai trouvé d'active que la glace, dont un morceau introduit dans une solution de SO_2 saturée sous une pression de 76 c.m., provoque le dépôt brusque d'une quantité de l'hydrate $SO_2 7H_2O$, même à des températures plus élevées que 0°. La plus haute température à laquelle j'ai observé cette formation est 6°.3.

---

saturée sous 30 atm. se déposera en hydrate $CO_2 8H_2O$; $^9/_{10}$ resteront à l'état de solution à 3.86 $^0/_0$, qui, par une nouvelle détente, ne tardera pas à se congéler à —2° environ.

Cependant — une fois l'hydrate formé — il serait sans doute facile de transformer toute la solution en hydrate solide, en comprimant le gaz et en élevant la température un peu au-dessus de 0°.

1) MM. CAILLETET et WROBLEWSKY ont observé un fait analogue avec les hydrates de PH_3 et de CO_2.

C'est le moyen le plus commode de se procurer l'hydrate dont je me suis occupé.

2. Accidentellement j'ai observé à 0° la formation spontanée de l'hydrate en frottant la paroi du vase avec le tube adducteur.

3. Quant à l'influence de la température j'ai observé deux faits distincts.

De même que dans les solutions dites sursaturées, la cristallisation de l'hydrate de SO_2 a lieu d'autant plus facilement, que la température est plus basse. Jamais, ni dans une solution saturée, ni dans un mélange d'eau et d'acide liquide ai-je vu au-dessus de 0° se déposer spontanément de l'hydrate solide. Un séjour de plusieurs heures à zéro était souvent insuffisant pour déterminer la cristallisation; tandis qu'un abaissement jusqu'à — 15° ne manquait jamais de la produire brusquement.

Je me suis demandé si dans ce dernier cas c'était toujours la formation antérieure d'un cristal de glace qui provoquait la formation de l'hydrate. A cet effet j'ai recherché comment se comporterait:

1°. une solutien, séparée à 0° de l'hydrate solide (dans laquelle on pouvait par un abaissement de température déterminer un nouveau dépot d'hydrate solide).

2°. une solution saturée à 0°.

La première solution fut analysée et se trouva contenir 9.43 % SO_2. Je trouvai pour point de congélation — 3°.1 [1]). Au-dessous de cette température elle pourrait donc laisser déposer aussi bien de la glace que de l'hydrate.

En effet, en laissant refroidir lentement cette solution, j'ai constaté à différentes reprises une formation d'hydrate solide à des températures de — 1°.6 à — 7°.3; tandis que

---

1) D'après M. Raoult (Compt. Rend. **96** p. 1653) l'abaissement, dans une solution étendue, devrait être de $0.298 \times 9.43 = 2^{\circ}.8$. L'abaissement par conséquent n'est plus proportionnel à la quantité de SO_2 en dissolution.

deux fois seulement j'ai vu se déposer des cristaux de glace, à — 3°.3 et à — 3°.6.

Ces cristaux, faciles à distinguer de l'hydrate par leur densité et leur forme radiée, disparaissaient bientot en provoquant une cristallisation abondante d'hydrate solide, — accompagnée d'une élévation rapide de température.

Le point de congélation de la solution, saturée à 0°, et contenant 33.6 % SO_2 ne s'écartait probablement pas beaucoup de — 7°.8. Il n'a pas pu être observé exactement, parce qu'une parcelle de glace provoqua immédiatement après son introduction la formation de l'hydrate. (La quantité qu'on peut obtenir est ici beaucoup plus grande que dans la solution précédente).

La solution refroidie lentement donna de l'hydrate à des températures, qui dans les expériences différentes variaient entre — 4°.2 et — 11°.

Les deux solutions ont donc fourni de l'hydrate solide à des températures bien différentes. Cependant il me semble, que ces températures ne peuvent dépasser de quelques degrés (± 4° chaque fois), les points de congélation des dites solutions sans que l'hydrate se forme, précédé probablement d'un cristal de glace.

Un autre fait observé, est le suivant.

Lorsqu'on fait passer un courant rapide de SO_2 dans une solution, où une élévation de ia température jusqu'a 8° ou 9° a fait disparaître tous les cristaux, un abaissement léger suffit parfois pour les faire apparaître de nouveau. Ainsi je les ai vus se former à 3°, 4°, 5°.

MM. Cailletet et Wroblewsky font mention d'un fait analogue. D'après ces savants une simple compression suffit pour reproduire les hydrates (dont ils se sont occupés) peu de temps après qu'ils ont disparu. M. Cailletet suppose que dans ce cas, un cristal infiniment petit est resté dans le tube. Dans le cas de l'hydrate de SO_2 cependant, il me semble que cette supposition est inadmissible, parce qu'un cristal de l'hydrate, quelque

petit qu'il soit, aurait déjà provoqué une cristallisation dès 7° (voir page 39).

Ne peut on pas supposer: que peu de temps après la dissociation de l'hydrate solide, quelques agrégats de molécules liquides présentent encore un arrangement favorable à la recomposition, mais qu'ils perdent plus tard?

D'ordinaire on ne peut admettre dans une solution de SO_2 la présence d'un hydrate distinct, encore moins celle de l'hydrate $SO_2 7H_2O$. Cependant la formation de cet hydrate dans la solution présente beaucoup d'analogies avec la cristallisation d'une solution sursaturée quelconque [1]).

Toutes ces particularités s'expliquent aisément, en admettant avec M. DE COPPET [2]): »que la formation d'un premier élément cristallin exige la rencontre simultanée de plusieurs molécules liquides, dans des conditions de mouvement toutes particulières." Une dissolution, dite sursaturée, est devenue instable, parcequ'elle peut se transformer dans le système plus stable d'un corps solide et d'une solution moins concentrée; mais la solution ne présente en elle même aucune anomalie, comparée à une solution non saturée. M. DE COPPET a prouvé cette conception en démontrant que: »la marche des abaissements du point dé congélation et de la température du maximum de densité des dissolutions salines, comme fonctions de la concentration, n'offre aucune particularité, lors du passage de la dissolution de l'état non saturé à l'état dit sursaturé" [3]).

La même conception est applicable à la dissolution de SO_2. Par exemple, la solubilité du gaz à des températures différentes, et sous la même pression de 76 c.m., n'a rien de particulier; (courbe I Fig. 1, Pl. II) bien que cette solution laisse déposer de l'hydrate au-dessous de 7°, et puisse par conséquent être envisagée comme sursaturée.

---

1) GERNEZ, Annal. Scient. de l'Ecole Norm. Sup. 1878 p. 36.

2) Annal de Chim. et de Phys. [5] **6** p. 280.

3) Ann. de Chim. et de Phys. [4] **26** p. 121.

§ 4. COMPOSITION DE L'HYDRATE.

Les résultats des analyses faites par divers auteurs sont très divergents. Je vais les exposer succinctement.

Formule.	Quantité de SO_2 calculée.	Observateur.	Quantité de SO_2 trouvée.	Méthode.
$SO_2 7H_2O$	33.68 %	DE LA RIVE	20.00 %	
» $8H_2O$	30.77 »	DÖPPING	24.1—25.7	
» $9H_2O$	28.22 »	PIERRE [1])	25.0—26.8	Cristaux séchés entre du papier buvard; pesés dans un vase ouvert.
» $10H_2O$	26.23 »			
» $11H_2O$	24.43 »	»	27.8—28.01	Cr. séchés, et après séjour prolongé dans le gaz SO_2 pesés dans un vase ouvert.
» $12H_2O$	22.86 »			
» $13H_2O$	21.48 »			
» $14H_2O$	20.25 »	SCHÖNFELD [2])	18.3—18.8	10 analyses de crist. égouttés, pesés dans un vase clos.
» $15H_2O$	19.16 »	»		

Les analyses de M.M. DE LA RIVE et DÖPPING ont peu de valeur. Les premières analyses de M. PIERRE ont pu faire adopter une valeur trop faible pour la proportion de SO_2, ce savant n'ayant pas suffisamment porté en ligne de compte un reste de solution aqueuse retenu dans les cristaux, et qui augmentait par dissociation durant la pesée.

Cette erreur a été peut-être compensée plus ou moins par le séjour des cristaux dans le gaz SO_2 dans la seconde série d'analyses.

Les analyses de M. SCHÖNFELD sont tellement concordantes entre elles, que l'on est en droit de se demander s'il n'a pas analysé un autre hydrate. La composition de l'hydrate étant donc mal connue, j'ai institué les expériences suivantes, en faisant tout mon possible pour débarrasser les cristaux du liquide inclus, et pour empêcher leur dissociation pendant que je les faisais sécher et que je les pesais. Je n'y ai reussi que peu à peu.

---

1) Ann. de Chim. et de Phys. [3] **23** p. 418.

2) Lieb. Annalen **95** p. 22.

Première série. L'appareil Fig. 5 Pl. IV, dont le ballon A avait une capacité de 7 à 8 c.c., fut fermé en *d* par une baguette de verre. A fut entouré de glace et à peu près entièrement rempli d'eau, qu'on satura de SO_2. Après cristallisation de l'hydrate par l'introduction d'un petit cristal qu'on colla au bout du tube adducteur, *d* fut lié à un aspirateur, le tube en T à *a*. Un courant de SO_2 passa par *e* avec une vitesse telle, qu'une petite quantité s'échappa par *f*, tandis que le reste passa par A et deplaça la solution qui se trouvait entre les cristaux de l'hydrate. Aussitôt qu'il ne parut plus de gouttes en *c*, les étranglements *b* et *c* furent fermés à la lampe.

Le ballon A fut pesé et cassé dans un vase cylindrique, contenant 1 litre d'eau, après y avoir fait écouler d'une pipette une quantité d'une solution de brome [1]), suffisante pour l'oxydation du SO_2. Le résidu fut titré par l'addition de KI et de $Na_2S_2O_3$. En même temps 50 c.c. de la solution de brome furent titrés. De cette manière j'ai fait tous les dosages, mentionnés dans les §§ 4 et 5.

Numéro.	Quantité de SO_2.	Remarques.
I.	26.24	L'aspiration est faite à 0°. Les cristaux semblent secs.
II.	23.18	„ „ „ „ 0°. „ „ ne sont pas secs.
III.	21.14	„ „ „ „ 0°. „ „ „ „ „ „
IV.	25.45	„ „ „ „ 6°. „ „ „ „ „ „

Comme la tension de dissociation même à 6° est plus petite que 76 c.m., aucune quantité de l'hydrate n'avait pu se décomposer. L'élimination totale de la solution n'ayant cependant pas réussi par voie d'aspiration, j'ai tâché de l'obtenir par un autre moyen.

Deuxième série. Je produisis l'hydrate de SO_2 dans le ballon A de l'appareil Fig. 6 Pl. IV. Après avoir été fermé en *b* à la lampe, l'appareil fut muni d'une corde

1) Cette solution contenait ± 15 grammes de Br. et 20 grammes de KBr. en 1000 cc.

en *d*, et soumis à un mouvement de fronde aussi rapide que possible. Après que cette opération eut été répétée quelques fois, une grande quantité de solution se rassembla dans B; tandis que bientôt les cristaux fins dans A ne présentèrent plus de trace de liquide. Chaque fois que l'appareil avait subi quelques tours de fronde il était de nouveau placé dans la glace.

L'appareil étant fermé en *d*, l'analyse du contenu fut faite. Le poids fut réduit au vide, et le poids du gaz libre dans le ballon fut soustrait du poids de SO_2 trouvé. Je calculais cette quantité au moyen du volume de A et du volume des cristaux (§ 5), en admettant que le gaz exerçait une pression de 30 c.m.

Cette quantité ne s'élevait jamais à plus de 1 % de la quantité totale de SO_2.

Numéro.	Quantité de SO_2
V.	27.89 %
VI.	28.35 »
VII.	28.47 »
VIII.	28.28 »

Troisième série. J'avais d'abord conclu des résultats de ces analyses, si bien d'accord entr'eux et si conformes aux plus hautes valeurs obtenues par M. Pierre, que la composition de l'hydrate était réellement $SO_2 9H_2O$.

Toutefois, après que l'étude de l'hydrate de chlore m'eut fait voir, quelles quantités considérables de solution peuvent rester enfermées, sans être aperçues, dans les cristaux moux qu'on obtient par cristallisation instantanée, — j'ai fait de nouvelles analyses des cristaux plus grands.

Je les préparais en exposant pendant plusieurs semaines une grande quantité de solution saturée à 0° et cristallisée partiellement, à des températures qui variaient lentement entre 0° et 7°. Comme il ne resta à 7° qu'une fort petite quantité de l'hydrate, la majeure partie avait l'occasion de se former de nouveau. De cette manière j'obtins des cristaux larges, transparents, accolés les uns aux autres.

Je les mis dans le tube A Fig. 7 Pl. IV, qui était entouré de glace, et qui fut ensuite effilé en *a*, aussi près des cristaux que possible. Après avoir chassé l'air par un courant de SO_2, et fermé les bouts *a* et *c*, les cristaux furent essorés (suivant la méthode décrite p. 54) de sorte que la petite quantité de solution qui les couvrait encore se rassemblait en B. Après avoir fermé *b*, le contenu de A fut analysé. Le volume de *a b* fut déterminé, le volume du verre, de l'hydrate et du gaz libre calculé, et le poids de cette dernière quantité soustrait du poids total de SO_2.

Numéro.	Quantité de l'hydrate.	Quantité de SO_2 trouvée.	$^0/_0$ SO_2.	Calculé pour.
IX.	1.3624 gr.	0.4313 gr.	31.60	$SO_2 7H_2O$: 33.68
X.	1.3872 »	0.4293 »	30.95	$SO_2 8H_2O$: 30.77
XI.	1.7301 »	0.5677 »	32.64	
XII.	2.7052 »	0.8647 »	31.96	

Si l'on veut bien considérer que toute cause d'erreur tend à diminuer la quantité de SO_2 trouvée dans l'analyse, on ne se refusera pas à admettre qu'on a affaire à l'hydrate $SO_2 7H_2O$.

On ne peut pas expliquer la différence considérable entre les analyses V—VIII et IX—XII par l'hypothèse, que les gros cristaux constituent un autre hydrate. Dans ce cas l'hydrate $SO_2 9H_2O$ se serait transformé en l'hydrate $SO_2 7H_2O$ au sein d'une solution qui renfermerait une quantité d'eau beaucoup plus considérable que celle qui correspond à la composition $SO_2 9H_2O$. Or, cette transformation est impossible. Si ces hydrates pouvaient tous deux exister, il faudrait même que la transformation inverse eut lieu. La tension de dissociation de l'hydrate à $7H_2O$ serait supérieure à celle de l'hydrate à $9H_2O$, et la formation de ce dernier hydrate, aux dépens d'une partie du gaz libre et de la solution, ne cesserait qu'au moment où la dernière quantité de l'hydrate à $7H_2O$ eut été dissociée. Il faut donc que les cristaux larges aient la même composition que les cristaux fins.

Enfin, l'expérience suivante démontre que la quantité

d'eau renfermée dans l'hydrate n'est pas moindre que 7 molécules. J'ai formé de l'hydrate dans un tube contenant un excès d'acide sulfureux liquide. J'ai chauffé le tube à 12°.1 jusqu'à ce que les cristaux eussent disparu presque totalement. En refroidissant jusqu'à 10° et en agitant longtemps, la quantité totale de l'eau fut convertie en hydrate. Après deux jours le tube fut ouvert à — 10°. En élevant lentement la température jusqu'à 0°, tout l'acide sulfureux liquide se volatilisa. Lorsque aucune bulle de gaz ne s'échappait plus par le tube abducteur, le col du tube fut fermé à la lampe.

Numéro.	Quantité de l'hydrate.	Quantité de SO_2.	$^0/_0$ SO_2	Calculé pour SO_27H_2O.
XIII.	1,2523 gr.	0.4205 gr.	33,58	33.68 $^0/_0$.

Ainsi le seul hydrate connu de l'acide sulfureux a la composition [1])

$$SO_27H_2O.$$

Cet hydrate est formé aussi bien en présence d'un excès d'eau que d'un excès d'acide sulfureux.

---

1) Il me reste seulement à montrer par quoi M. SCHÖNFELD, dont 10 analyses ne donnent pas des différences allant au delà de 0.5 $^0/_0$, s'est laissé induire en erreur. La seule cause de l'infériorité du chiffre trouvé pour SO_2 doit être cherchée dans la solution qui se trouvait nécessairement entre les cristaux fins, égouttés dans un entonnoir ouvert à 0°. M. SCHÖNFELD n'a pas accordé assez d'importance à l'influence de cette solution qu'il a considérée comme contenant 17 $^0/_0$ de SO_2 (solution saturée à 3°.5, température acceptée à tort comme point de fusion). En réalité la solution qui accompagne l'hydrate à 0° ne contient que 9.42 $^0/_0$ de SO_2 (voir § 2); et l'on trouve facilement que les cristaux de M. SCHÖNFELD doivent avoir renfermé plus de 50 $^0/_0$ de solution liquide. Or, on ne peut juger de cette quantité à l'oeil, comme le prouvent nettement mes propres expériences. Ainsi dans N°. V—VIII pas moins de 21—24 $^0/_0$ de la masse cristalline fut liquide, sans que j'en eusse pu apercevoir la moindre trace.

La concordance des 10 analyses ne prouve autre chose que la constance du maximum du liquide inclus, quand les conditions sont analogues, — comme c'est le cas également dans les analyses N°. V—VIII. J'ai d'ailleurs analysé des cristaux, que j'avais séparés du liquide dans l'appareil de Fig. 5 Pl. IV, en aspirant un courant d'air à une température de 0°. J'ai trouvé 19.05 $^0/_0$ de SO_2, chiffre approchant de ceux de M. SCHÖNFELD.

§ 5. DENSITÉ DE L'HYDRATE.

J'ai tâché de déterminer la densité de l'hydrate de la manière suivante.

J'ai pris l'appareil représenté par la Fig. 8 Pl. IV. Je déterminai la capacité du ballon A à 0° au moyen de mercure, et de même celle de la tige depuis le trait *b* jusqu'à quelques millimètres au delà. La quantité d'eau fut choisie telle, qu'après saturation par le gaz sulfureux et cristallisation de l'hydrate, le volume à 0° pouvait être mesuré sur la tige. Cette mesure ne fut faite, qu'après que l'étranglement *a* avait été fermé et que le ballon avait séjourné quelques heures dans de la glace.

L'analyse permet de calculer les quantités de l'hydrate solide (renfermant 33.68 % SO_2) et de la solution (renfermant 9.42 % SO_2), qui remplissaient le ballon. Comme j'avais déjà déterminé la densité de cette solution à 1.046, le volume et la densité de l'hydrate peuvent être calculés d'après la formule $\frac{p}{v - \frac{q}{1.046}}$.

Poids total.	SO_2 trouvé par titrage.	$SO_2 7H_2O$ calculé.	Solut. de SO_2 calculée.	Volume total.	Densité de $SO_2 7H_2O$.
6.8542 gr.	1.2407 gr.	2.4526 gr.	4.4016 gr.	6.234 cc.	1.21
11.2695 »	1.8082 »	3.0780 »	8.1915 »	10.396 »	1.20
		p	q	v	

En calculant la densité d'un mélange composé de SO_2 liquide et de glace dans le rapport de 1 mol. sur 7 mol. d'eau, on trouve seulement 1.048.

J'ai eu encore l'occasion de déterminer la densité de quelques solutions de SO_2, saturées à des températures différentes. J'y fus conduit en remarquant que les valeurs calculées par M. Schönfeld ne pouvaient être exactes, puisqu'il donne 1.024 pour une solution saturée à 20°, dont la composition est la même que celle d'une solution qui

accompagne l'hydrate à 0° et dont j'avais trouvé la densité égale à 1.046.

J'ai obtenu les valeurs suivantes par la méthode du flacon.

Température de saturation.	Densité.
0°	1.099
5°	1.076
10°	1.065
15°	1.056
20°	1.041

Sur l'hydrate de chlore.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

---

§ 1. DISSOCIATION.

Cet hydrate est le premier hydrate de gaz pour lequel les expériences de M. ISAMBERT [1]) ont établi, que la dissociation suit la loi de M. DEBRAY. J'ai obtenu généralement les mêmes résultats.

Pour déterminer la tension de dissociation de 0°—16° je me suis servi de l'appareil Fig. 3 Pl. IV. Le niveau du mercure étant en *c*, couvert d'une couche de solution de sel marin d'une hauteur de 2 c.m., je fis passer un courant de chlore [2]) par *d b a* et par un tube en verre dans le ballon A, qui renfermait environ 30 c.c. d'eau. Après qu'une quantité notable de l'hydrate s'était formée à 0°, *a* et A furent liés et ensuite la pièce *d* fut fermée à la lampe. J'obtins les valeurs suivantes:

Température.	Tension de dissociation.	Température.	Tension de dissociation.
0°.0	24.9 c.m.	9°.0	70.1 c.m.
2°.0	32.0 »	10°.0	79.7 »
4°.0	39.8 »	12°.0	99.2 »
6°.0	49.6 »	14°.0	124.0 »
8°.0	62.0 »	16°.0	152.2 »

1) Compt. Rend. **86** p. 481.

2) Le chlore fut préparé en chauffant modérément une solution de HCl avec du bichromate de potasse pulvérisé.

Ces valeurs sont à peu près d'accord avec celles obtenues par M. ISAMBERT (comparer les deux courbes Fig. 2 Pl. II). Une observation accidentelle, faite à 6°, me fit découvrir une légère différence. C'est pourquoi j'ai répété la série [1]).

En outre j'ai déterminé le point de décomposition à l'air libre, de la même manière que pour l'hydrate de SO_2 (voir p. 39). Au-dessus de 9°.7 l'hydrate de chlore disparut en vase ouvert, nonobstant un courant de chlore, qui passait rapidement par la solution; au-dessous de 9°.5 on voyait constamment se déposer de l'hydrate. Donc: le point critique de décomposition en vase ouvert est 9°.6, chiffre que donne ma série de tensions, et non pas 9° selon la table de tensions de M. ISAMBERT.

Cependant l'hydrate de chlore peut atteindre une température bien plus élevée dans un vase clos, où l'on peut pousser plus loin la tension du gaz [2]).

La plus haute température qu'on peut atteindre sera, conformément à ce que nous avons vu plus haut, (voir p. 38) celle, à laquelle les tensions de l'hydrate et du chlore liquide, saturé d'eau, deviennent égales entre elles. Cette température limite n'était pas encore exactement connue.

WÖHLER a obtenu une décomposition totale dans un tube exposé à la lumière directe [3]); BIEWEND dans un bain d'eau de 30°—40° [4]); FARADAY à une température de 38° [5]), en

1) Est-il permis de supposer, que dans l'appareil de M. ISAMBERT, ayant fonctionné plusieurs jours de suite, une lente décomposition d'eau, accompagnée de dégagement d'oxygène avait eu lieu, et qu'il en était résulté une augmentation de la tension?

2) On connaît le tube de FARADAY, qui le premier a utilisé cette grande tension pour liquéfier le chlore. La température de décomposition de l'hydrate dans ce tube, dépendra du refroidissement de la seconde branche, vu que la tension de dissociation ne pourra jamais devenir plus grande que la tension du chlore liquide à cette dernière température. Plus on l'abaisse, plus s'abaissera aussi la température de la décomposition totale de l'hydrate dans la première branche.

3) Lieb. Ann. **85** p. 374.

4) Journ. f. Prakt. Chemie **15** p. 440.

5) Philos. Transact. 1823 p. 160.

constatant également la formation du chlore liquide, mais sans préciser davantage la limite.

Voulant savoir à quoi m'en tenir, j'ai chauffé dans un vase plein d'eau un petit tube en verre mince, (longueur 10 c.m., diamètre 8 m.m.) rempli autant que possible d'hydrate de chlore. Peu à peu l'hydrate s'est liquéfié, puis à une température de 28°.7 du chlore liquide a apparu augmentant en quantité, à mesure que celle de l'hydrate diminuait. La température variait peu, on la maintenait entre 28°.7 et 28°.8; la laissait-on tant soit peu descendre, il se reformait de l'hydrate. Le chlore, une fois liquéfié, ne se recombine cependant avec l'eau, qu'après une forte agitation. La plus grande partie se rassemble au fond du tube; une seule goutte reste à la surface de la solution aqueuse. Celle-ci me permit de constater rigoureusement, que la température de 28°.7 est le point où disparaissent les cristaux minces qui tapissent les parois du tube, lorsqu'ils sont exposés au gaz et en présence de chlore liquide. D'où l'on déduit:

La température critique de décomposition de l'hydrate de chlore en vase clos est égale à 28°.7.

Il faut donc que la courbe des tensions de l'hydrate et du chlore liquide, saturé d'eau, se rencontrent à 28°.7; ce qui reste encore à démontrer vu que la dernière courbe n'est pas connue, et la première insuffisamment.

De même il reste à examiner, si l'hydrate de chlore, comme celui de SO_2, peut encore exister à de plus hautes températures, quand on le soumet dans le tube de M. Cailletet à une compression considérable, en présence de chlore liquide.

§ 2. CONDITIONS DE FORMATION DE L'HYDRATE.

J'ai déjà remarqué (p. 48) que la règle trouvée pour l'hydrate de SO_2 peut aussi être appliquée à l'hydrate de chlore. Cet hydrate pourra donc se former dans chaque

solution, qui contient plus de chlore, qu'elle n'en peut dissoudre sous une pression égale à la tension de dissociation pour la température présente. Je me suis assuré de l'exactitude de cette règle en analysant une solution saturée à 6° sous une pression de 48 c.m. Elle contenait 0.707 % de Cl, valeur qui s'accorde entièrement avec celle, que j'ai trouvée pour la solution qui peut accompagner l'hydrate solide, — comme la table suivante l'indique suffisamment:

Table I. Composition des solutions de Cl, qui peuvent accompagner l'hydrate:

Température.	Tension de la solution.	% de Cl. en dissolution.
0°	24.9 c.m.	0.505 %
3°	35.5 »	0.611 »
6°	49.6 »	0.709 »
9°	70.1 »	0.900 »
12°.5	10,5 »	1.10 »
20°	» »	1.82 »
28°.5	» »	3.50 »

See p. 153

Les valeurs pour 0°—9° ont été determinées en analysant (avec des solutions de IK et de $Na_2S_2O_3$) les solutions de chlore obtenues à des températures différentes de la manière suivante. De l'hydrate de chlore fut agité longtemps avec de l'eau de chlore dans une fiole bouchée à l'éméri (Fig. 9 Pl. IV); l'hydrate s'étant déposé, on remplit le siphon capillaire *e d c* en aspirant en *a*; puis la solution ayant rempli la boule sans perte de chlore, *c* et *b* furent fermés à la lampe.

Les trois dernières valeurs ont été déterminées en analysant le contenu de trois tubes entièrement remplis d'hydrate de chlore et de solution dans des quantités telles que les dernières traces d'hydrate disparurent en chauffant jusqu'à la température de 12°.5, 20° et 28°.5.

L'inspection de la table (ou de la courbe II Fig. 3 Pl. II) fait voir, qu'ici encore la solution contient une quantité de gaz, qui va en croissant avec la température. En abaissant donc la température dans un appareil, qui contient en même

temps de l'hydrate solide, de la solution et du gaz — la quantité de l'hydrate augmente aux dépens non seulement du gaz libre, mais aussi du gaz dissous. Quand on élève la température l'inverse a lieu. On comprend donc que ce sera non seulement du volume qui reste libre, mais encore de la quantité de solution introduite avec les cristaux dans un tube clos, que dépendra pour ceux-ci la possibilité de se maintenir jusqu'à 28°.7. Par exemple, la masse molle obtenue à 0° n'a cette faculté qu'après avoir été débarrassée par filtration de la plus grande partie de la solution incluse.

L'augmentation de concentration d'une solution, qui accompagne l'hydrate, avec la température, peut encore servir à expliquer un fait qui paraissait assez curieux. On trouve mentionné [1]) comme résultat des analyses de M.M. Pelouze et Gay-lussac [2]), que la solution de chlore saturée sous une pression de 76 c.m., présente un maximum de solubilité de 9° à 10° [3]). On expliquait ce maximum en supposant qu'au-dessous de cette température l'hydrate solide est dissous comme tel, et que la solubilité augmente avec la température; tandis qu'au-dessus de 9° à 10° ce serait simplement à une solution du gaz, qu'on aurait affaire. M. Isambert [4]) remarqua le premier, que cette température était la plus haute à laquelle l'hydrate peut exister en vase ouvert; ce qui lui semblait confirmer l'explication qu'il avait donnée.

Ce fait donne réellement la clef de l'explication; mais c'est dans un tout autre sens. — Les solutions qui furent analysées par MM. Pelouze et Gay-Lussac ont renfermé sans doute de l'hydrate solide au-dessous de 9°. Or, dans ce cas, l'existence de l'hydrate solide est cause, que la solution qui résulte, bien loin d'être saturée sous une pression de 76 c.m., est saturée sous une pression, qui varie de 25 à 76 c.m.

---

1) Par exemple: Gmelin. Kraut, Handb. der An. Ch., 6te Aufl. I, 2, 351.

2) Annal. de Chim. et de Phys. 3] 7 p. 124 et 188.

3) M. Goodwin (Ber. d. D. ch. Ges. 1882 p. 3043) donne 12° comme température du maximum.

4) Comptes Rendus 86 p. 483.

entre 0° et 9°.6 [1]), et dont la concentration augmente avec la température, comme le fait voir la table I pg. 62.

Au contraire, à partir de la température de 9°.6, l'hydrate ne peut plus exister sous une pression de 76 c.m., et l'on obtient donc à des températures plus hautes, toujours en y faisant passer un courant de chlore, une solution réellement saturée sous une pression de 76 c.m. La concentration de ces solutions diminue, comme chez tous les gaz, à mesure que la température s'élève. Je vais le démontrer tout à l'heure.

Il faut donc que la température du maximum apparent de solubilité soit 9°.6, parce qu'à cette température la solution qui accompagne les cristaux est en même temps saturée sous une pression de 76 c.m.

Ce maximum ne se présente pas, si l'on réussit par hasard à saturer une solution de chlore au-dessous de 9°.6, sans qu'il se forme l'hydrate, comme dans les expériences suivantes:

Table II. Composition d'une solution de Cl, saturée sous une pression de 76 c.m.

6°	1.07 % Cl.
9°	0.95 »
12°	0.87 »

Au-dessous de 6° je n'ai pu obtenir une solution saturée parce qu'alors l'hydrate prend naissance trop facilement. Par une formule d'interpolation on trouve pour les valeurs vraisemblables des solutions saturées à:

3°	1.23 %
0°	1.44 »

Ces valeurs réunies aux autres forment la courbe I Fig. 3 Pl. II, qui représente la véritable solubilité sous une pression de 76 c.m. S'ii y a cependant formation de l'hy-

---

1) Localement et pendant un court espace de temps une partie de la solution peut être saturée par le courant de gaz; mais l'hydrate augmentera bientôt aux dépens d'une partie du gaz dissous, jusqu'à ce que l'équilibre final soit établi.

drate solide au-dessous de 9°.6, les valeurs obtenues au-dessous de cette température et au-dessus ne sont pas comparables: elles sont représentées jusqu'à cette température par la courbe I, et à partir de 9°6 par la courbe II.

Je n'ai pas rencontré un fait analogue dans l'étude de l'acide sulfureux, parce que la formation spontanée de l'hydrate de SO_2 n'a jamais lieu au-dessus de 0°. Si, au contraire, cet hydrate avait déja pris naissance entre 0° et 7°.1, on aurait également trouvé à 7°.1 un maximum apparent de solubilité du gaz sulfureux, en saturant de l'eau par un courant de gaz sous une pression de 76 c.m. (voir courbes I et II Fig. 1 Pl. II).

La façon peu ordinaire dont le chlore se comporte est donc liée à la formation spontanée de l'hydrate, qui se produit très-facilement.

En faisant passer un courant de chlore dans l'eau, j'ai noté plusieurs fois la température à laquelle cette formation avait lieu. La plus haute fut 7°.6, la plus basse 4°.3; ordinairement, même au-dessus de 6°, l'hydrate apparaissait peu de temps après que le courant avait été établi. Il y a donc sous ce rapport une grande différence entre l'hydrate de chlore et l'hydrate de SO_2; différence d'autant plus remarquable, que pour SO_2 la solution saturée approche beaucoup plus de la composition de son hydrate que pour le chlore.

$SO_2 7H_2O$ contient: 33.68% SO_2	$Cl_2 8H_2O$ contient: 32.96% Cl
solution saturée à 0°: 19.—% »	sol. saturée à 6° »: 1.07% »

La règle de M. Wroblewsky ne peut donc pas être admise.

Une parcelle de glace ne détermine pas la cristallisation de l'hydrate de chlore, pas même au-dessous de zéro [1]). Une

1) L'hydrate de chlore d'après les mesures de M. Nordenskiöld forme des cristaux orthorhombiques (Bihang Kongl. Svensk. Vet. Akad. Handl. 1874 Heft I). Je n'ai trouvé mentionné cette communication que dans „Rammelsberg: Handb der Kryst. Physik. Chemie p. 19." J'ai obtenu des formes analogues à celles, décrites par M. N., en préparant de gros cristaux dans un tube de verre plat, dans lequel j'ai pu les observer au microscope. D'après leur action sur la lumière polarisée, ils pouvaient être orthorhombiques ou clinorhombiques.

solution, séparée à 0° de l'hydrate, et qui pouvait de nouveau fournir un dépôt en abaissant sa température, ne donna de l'hydrate que par l'introduction d'un cristal de l'hydrate même, tandis qu'une parcelle de glace provoquait seulement la formation d'une nouvelle quantité de glace au-dessous de —0°.25, point de congélation de la solution [1]).

---

§ 3. COMPOSITION DE L'HYDRATE.

Formule.	% Cl calculé (Cl = 35.4).
Cl_2 $8H_2O$	32.96
» $9H_2O$	30.41
» $10H_2O$	28.23

D'après les analyses de FARADAY [2]) on a attribué à l'hydrate de chlore la composition $Cl_2 10H_2O$.

Récemment [3]) M. MAUMENÉ a annoncé l'existence de plusieurs autres hydrates. Les cristaux moux, formés en saturant une solution, auraient la composition $Cl_2 12H_2O$; dans un tube de FARADAY il pourrait se former des cristaux isolés de la composition $Cl_2 4H_2O$ ou $2(Cl_2 4H_2O)$. $Cl_2 12H_2O$ (?). M. MAUMENÉ a-t-il analysé ces derniers hydrates? Nous l'ignorons.

Des cristaux isolés, transparents et d'une couleur jaune foncé ont été obtenus par M. DITTE [4]) au bout d'un an dans un tube de FARADAY, où ils étaient enfermés entre deux couches de chlore liquide. Cependant le chlore liquide n'est pas nécessaire pour produire ces derniers cristaux. FARADAY (l. c. p. 72) avait déjà remarqué que la masse

---

1) L'abaissement moléculaire du point de congélation serait: 35.4 (1ere serie de M. RAOULT).

2) Quart. Journ. of Science, Litter. and Art. 1823 p. 71.

3) Chemic News 1882 p. 145.

4) Compt. Rend. **95** p. 1283.

blanchâtre de cristaux fins est transformée lentement en cristaux définis, d'une couleur jaune plus intense. J'ai pu vérifier cette observation. En quelques semaines j'ai obtenu cette transformation à différentes reprises dans un tube ou ballon fermé.

Une grande quantité de solution, d'abord incluse dans les cristaux, devient libre et il se forme une couche de cristaux durs, transparents, distincts, et d'une couleur qui ressemble parfaitement à celle des cristaux de K_2CrO_4. J'ai trouvé qu'on peut obtenir cette transformation en deux jours, en opérant de la manière suivante: On introduit de l'hydrate de chlore, récemment preparé et contenant un excès d'eau, dans un tube droit d'une dimension un peu grande. On chauffe le tube de manière à décomposer l'hydrate presque totalement, et on l'abandonne alors à un refroidissement lent. On met le tube dans un réservoir d'une grande capacité (le mien avait 25 litres) et rempli d'eau de la même température que le tube. Si alors la température ne descend qu'un degré par heure, l'hydrate cristallise dans la solution saturée sous une haute pression, en cristaux isolés. Il faut avoir soin que les dernières traces de l'hydrate ne disparaissent pas en chauffant, et que la quantité d'eau soit assez grande pour pouvoir tenir en dissolution tout le chlore. Alors la décomposition de l'hydrate peut s'accomplir au-dessous de 28°.7 sans qu'il y ait formation de chlore liquide, qui, étant maintenu en repos, se couvrirait d'une croûte protectrice d'hydrate; tandis que, agité, il donnerait lieu de nouveau à la formation de cristaux floconneux.

Au premier coup d'oeil on serait tenté de supposer, que les cristaux jaunes renferment plus de chlore que l'hydrate primitif. Cependant il faut remarquer que les cristaux primitifs sont excessivement petits [1]) et impregnés d'une solu-

---

1) Ils ne sont visibles sous le microscope que par un très fort grossissement, et se montrent alors comme des globules de levûre.

tion presque incolore. En outre la transformation lente en cristaux plus nets est sans doute expliquée de la manière la plus simple, en admettant qu'elle est produite par les petites variations de température, qui font sans cesse disparaître les cristaux les plus petits, et croître les plus grands.

J'ai tâché de prouver l'identité des cristaux gros et fins par l'analyse.

I. Analyses de l'hydrate récemment préparé.

Observateur.	Numéro de l'analyse.	Quantité de Cl en %.	
MAUMENÉ	—	<24.68	
FARADAY	—	26.30	Moyenne de plusieurs analyses.
»	—	27.70	Valeur la plus haute.
ROOZEBOOM	I—IX	16.4—22.5	
»	X	25.10	
»	XI	26.80	
»	XII	27.02	

M. MAUMENÉ pressait les cristaux entre des feuilles de papier buvard, mais ne donne aucun détail sur sa méthode de pesée et d'analyse.

FARADAY pressait les cristaux dans du papier à 0°, les pesait ensuite dans un flacon bouché, rempli d'une solution d'ammoniaque, puis dosait le chlore sous forme de AgCl. Nous ignorons si les cristaux dont FARADAY s'est servi avaient été récemment préparés, ou s'ils avaient passé quelque temps dans un vase clos, ce qui me paraît plus probable attendu que je n'ai jamais réussi à obtenir de telles valeurs dans les analyses I—IX, faites sur des cristaux récemment préparés. Après filtration je les ai pressé dans du papier à des températures qui variaient entre + 9° et + 3° (Hiver 1883/84). Par cette manipulation on obtient une masse tenace, comparable à de la neige comprimée à une température au-dessus de 0°. Elle fut transportée immédiatement dans un flacon bouché, rempli d'une solution de KI d'un poids connu, puis pesée et analysée par titrage. De la discordance des analyses on est en droit de conclure, que les cristaux tiennent

encore renfermé une grande quantité de solution, qui n'est pas éliminée par le papier, parce que la dissociation continue toujours.

J'ai essayé alors la méthode de séparation décrite (page 54). Les analyses X—XII ont été faites avec l'appareil de Fig. 7 Pl. IV (voir p. 55). J'introduisis les cristaux filtrés dans A. Après avoir éloigné une grande partie du liquide par un mouvement de fronde à petite vitesse (à moins que toute la masse ne passât par le tube capillaire *b*), et que la masse en A était devenue un peu compacte, *a* fut fermé à la lampe. Je continuai le mouvement de fronde avec une plus grande vitesse à la fin de l'opération, après avoir fermé *c*. Pendant ce temps l'appareil fut placé plusieurs fois dans de la glace. La quantité du liquide, qui fut séparée de cette manière des cristaux en A, était énorme. Le tube *b* étant fermé, je fis l'analyse.

Les trois analyses X—XII démontraient bien que l'hydrate primitif ne pût contenir plus de 10 molécules d'eau, mais restait à savoir si nous avions affaire à 9 ou à 8 molécules. Les cristaux retenus dans A n'avaient pas encore un aspect tout-à-fait sec, et une petite quantité de la solution exerce une grande influence sur le résultat de l'analyse, vu que cette solution ne contient que 0.5 % de chlore.

J'ai donc procédé à l'analyse des grands cristaux jaunes.

II. Analyses des grands cristaux.

umero de analyse.	Quantité de chlore. Méthode I.	Méthode II.	Origine des cristaux.
XIII	30.24%	—	cristaux préparés depuis 5 semaines.
XIV	29.34	—	crist. formés dans un tube de FARADAY après 5 semaines.
XV	—	31.04	" " " " " " " " un an.
VI—XIX	28.1—28.6	—	cristaux formés selon la méthode p 67.
X—XXIII	28.93—29.19	31.35—31.9	
XXIV	—	31.4	
V—XXVI	—	30.8—31.26	
II—XXVIII	—	31.2—31.64	

Les chiffres sur la même ligne horizontale se rapportent à des cristaux retirés du même tube.

La méthode I consistait dans les manipulations suivantes : presser entre du papier buvard (6°—8° C.), peser dans un flacon bouché, rempli d'une solution de KI, et titrer avec une solution de $Na_2S_2O_3$ [1]). Quand on opérait d'après la méthode II les cristaux étaient introduits dans l'appareil qui avait servi pour les analyses X—XII, et maniés comme l'hydrate de SO_2 (p. 55). On calculait la quantité du gaz libre et son poids était soustrait du poids total du chlore; cette quantité variait entre 1 et 2 %. Les quantités analysées étaient à peu près de 1.5 grammes. La dernière méthode s'étant trouvée être préférable, je n'en ai pas employé d'autre dans les cinq dernières analyses.

Celles-ci donnent toutes des quantités de chlore plus grandes que n'en exige la formule $Cl_2 9H_2O$. La plus haute valeur qu'on a trouvée (31.9 %) est cependant inférieure de 1 % à la quantité exigée par la formule $Cl_2 8H_2O$.

Pourtant il me semble, que cette dernière formule représente nécessairement la composition de l'hydrate. C'est à la petite quantité de solution (contenant seulement 0,5 % Cl) adhérant aux parois du tube et à la surface des cristaux, et qu'on n'a pas pu porter en ligne de compte, qu'il faut attribuer le déficit en chlore, quand on adopte la formule $Cl_2 8H_2O$.

Si l'on compare maintenant les analyses de la table I avec celles de la table II qui sont faites d'après la méthode I, on ne trouve qu'une différence de 1 % entre la plus haute valeur de la table I (27.02 %) et la plus petite de la table II (28.1 %). On est par conséquent autorisé à attribuer aux cristaux fins la même composition qu'aux cristaux de forte dimension et s'ils s'écartent davantage de la formule $Cl_2 8H_2O$, mettre cet écart sur le compte de la grande quantité de solution, retenue dans la masse molle qu'ils forment.

Enfin il y a deux preuves concluantes pour cette identité. La démonstration de la pg. 55 en premier lieu s'applique

1) J'ai attendu en vain un jour où la température du laboratoire s'abaisserait jusqu'à 0°, pour analyser les cristaux d'après cette méthode avec une plus grande exactitude (Hiver 1883/84).

aussi à l'hydrate de chlore. Il est impossible que l'hydrate $Cl_2 10H_2O$ se transforme en l'hydrate $Cl_2 8H_2O$ au milieu d'un excès de solution aqueuse. En second lieu la tension de dissociation des petits et des grands cristaux est la même; ce que j'ai prouvé comme suit:

De deux petits tubes en verre mince, j'ai rempli l'un de cristaux récents pressés entre du papier buvard, l'autre de cristaux jaunes et durs. Après avoir été fermés, tous les deux furent chauffés dans le même bain d'eau. Du chlore liquide apparut exactement à 28°.7 dans tous les deux, et la décomposition s'accomplit à cette température. La seule différence fut, que dans le premier tube une quantité considérable de l'hydrate s'était décomposée déjà au-dessous de 28°.7, pour saturer davantage la solution présente; tandis que dans le second tube une dissociation n'était guère visible au-dessous de 28°.7 — la quantité de solution et le volume libre étant fort petits.

La tension de dissociation à 28°.7 étant égale à la tension du chlore liquide (saturé d'eau), les deux formes de l'hydrate doivent avoir la même composition.

Il n'y a donc qu'un seul hydrate de chlore connu, auquel je serais tenté d'attribuer la formule $Cl_2 8H_2O$.

---

§ 4. DENSITÉ DE L'HYDRATE.

La densité de l'hydrate a été en tous points déterminée conformément à la méthode décrite dans le § 5 du mémoire premier. Pour la densité de la solution qui peut accompagner l'hydrate à 0°, (renfermant 0.505 % Cl) j'avais trouvé 1.002.

Poids total.	Quantité de Cl trouvée.	$Cl_2 8H_2O$ calculé.	Sol. de Cl calculée.	Volume total observé.	Densité de $Cl_2 8H_2O$.
11.7809 gr.	0.2926 gr.	0.718 gr.	11.0629 gr.	11.629 cc.	1.22
11.5742 »	0.3990 »	1.0494 »	10.5248 »	11.352 »	1.237

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Faraday avait déjà trouvé pour la densité 1.2 environ. Il a expérimenté avec des solutions de $CaCl_2$ de poids spécifiques différents.

En calculant ce que doit être la densité d'un mélange de chlore liquide ($d = 1.33$) et de glace, dans le rapport de Cl_2 à $8H_2O$, on trouve 1.024. Donc, la formation de l'hydrate est accompagnée d'une contraction considérable.

Sur l'hydrate de brome.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

---

§ 1. DISSOCIATION.

L'hydrate de brome est une combinaison dissociable comme l'hydrate de chlore.

L'étude de sa dissociation le fait rentrer dans le groupe des hydrates de gaz, qui suivent la loi de M. DEBRAY. Aussi présente-t-il en général les mêmes particularités que j'ai observées chez les hydrates de SO_2 et de Cl. Pour l'étude de sa dissociation j'ai déterminé:

1°. la tension du brome pur,
2°. » » » » , saturé d'eau;
3°. » » de dissociation de l'hydrate de brome.

I. J'ai déterminé la tension du brome jusqu'à 21° au moyen de l'appareil Fig. I Pl. IV décrit p. 30.

Dans le ballon A ± 25 cc. de brome pur [1]) furent introduits, puis l'étranglement *c* fut fermé. Après qu'on eut rempli le tube C de mercure, couvert d'une couche d'acide sulfurique (3 c.m.) et qu'on eut fixé le robinet B dans la position I, B fut relié à une machine pneumatique au moyen

---

1) Le brome du commerce fut lavé avec une solution de KBr, séché par l'acide sulfurique et soumis à une destillation fractionnée. La fraction moyenne fut refroidie jusqu'à —7°.5. Quand une partie fut congelée, le reste fut décanté et les cristaux réservés pour s'en servir.

d'un flacon laveur, rempli d'une solution de potasse caustique. Aussitôt qu'il y eut absorption totale des bulles gazeuses dans ce flacon, le robinet fut tourné dans la position III et la tension du brome fut mesurée pour des températures différentes, en plaçant le ballon A dans un vase plein d'eau dont la température pouvait être réglée à volonté (p. 31).

Pour les températures au-dessus de 21° je ne pouvais me servir de cet appareil, la température ambiante étant de 22° (Juillet 1883). J'ai employé alors l'appareil Fig. 10 Pl. IV, qui est composé de deux pièces rodées en *f*. 30 cc. de brome furent introduits dans le ballon A, puis le tube en U fut rempli jusqu'à *de* d'acide sulfurique, et après qu'on eut fait monter le mercure dans C jusqu'à *g*, les deux pièces de l'appareil furent rattachées en *f*. Le tube à robinet *a* était relié par un flacon laveur à la machine pneumatique. Le robinet ayant été fermé, on fit jouer la pompe. En ouvrant maintenant lentement le robinet, une partie de l'air et de la vapeur du brome dans *bcdA* s'échappèrent. En même temps le réservoir de mercure P fut abaissé pour raréfier l'air dans *efg*, de manière que la colonne d'acide sulfurique *de* restât en repos autant que possible. L'évacuation fut répétée jusqu'à ce que la tension de la vapeur du brome, mesurée par la pression de l'air en *efg*, restait constante. Pour effectuer cette mesure, il suffisait de déplacer le réservoir D jusqu'à ce que les niveaux de l'acide sulfurique en *d* et en *e* fussent égaux. L'étranglement en *c* fut alors fermé à la lampe.

Le mercure se trouvait en ce moment à peu près en *h*. La capacité de C étant un peu plus que 4 fois celle de *efg*, l'abaissement du mercure de *g* en *h* avait causé une diminution de la pression de l'air enfermé de 76 à $\pm$ 15 c.m. (15 c.m. = tension du brome à 18°). La partie de *c* à *f* de l'appareil fut maintenant placée dans une cloche en verre mince, d'une hauteur de 30 c.m. et d'un diamètre de 20 c.m., remplie d'eau dont la température fut réglée de 20° à 60° au moyen d'une petite flamme et en agitant continuellement.

A mesure que la température et la tension du brome montaient, le réservoir D fut haussé pour maintenir l'air en *efg* sous une pression, qui put faire équilibre à celle du brome.

Les valeurs obtenues dans les deux séries d'expériences sont réunies dans la table suivante. Des valeurs pour 0°—20°.6 j'ai soustrait 3.6 m.m. pour les corriger de la tension de l'air qui était resté dans l'appareil I, et que j'ai mesuré à la fin de l'expérience. Dans le second appareil, cette quantité put être négligée, de même que la tension de l'acide sulfurique que j'aurais dû soustraire des valeurs de 22°.6—59°.5.

Table I. Tensions du brome (voir Fig. 4 Pl. II).

Température.	Tension.	Température.	Tension.
0°.13	62 mm.	20°.6	172 mm.
1°.8	67.3 »	22°.65	190 »
4°.0	77.3 »	25°.05	212 »
4°.95	82 »	29°.8	259 »
5°.95	86.5 »	34°.7	314 »
7°.90	95 »	39°.6	378 »
9°.95	104 »	45°.6	478 »
12°.55	119 »	49°.8	553 »
16°.40	139 »	54°.7	658 »
18°.15	152.5 »	59°.5	768 »

2. Tension du brome, saturé d'eau. J'ai déterminé cette tension au moyen de l'appareil qui m'avait déjà servi pour le brome pur (Fig. I Pl. IV). Le mercure fut cette fois couvert d'une couche protectrice d'eau, au lieu de H_2SO_4. Dans le ballon A furent introduits 45 grammes d'eau et 20 grammes de brome. L'évacuation de l'appareil eut lieu de la manière déjà décrite.

Table II. Tensions du brome saturé d'eau.

Température.	Tension.
2°.0	76 mm.
3°.95	83 »
4°.95	88 »
5°.95	92 »
6°.95	96 »
7°.95	101 »
12°.50	124 »
15°.90	146 »

Ces valeurs sont réunies dans la courbe III Fig. I Pl. III. Sur la même échelle la courbe II représente les tensions du brome sec, qui sont donc inférieures aux premières. (Le cas inverse s'est présenté avec l'acide sulfureux).

3. Tension de dissociation de l'hydrate de brome. L'eau et le brome contenu dans l'appareil, qui avait servi à l'expérience précédente, furent convertis en hydrate solide par un refroidissement au-dessous de 0° et une agitation prolongée. Il restait un excès de solution auprès de l'hydrate.

Le robinet B étant placé dans la position III, la tension du brome au-dessus de l'hydrate fut mesurée. Elle se trouva être constante pour une même température, et indépendante de l'augmentation que subissait le volume du gaz quand on faisait descendre le mercure de *f* en *k*. L'équilibre s'établit rapidement.

Table III. Tensions de dissociation de l'hydrate.

Numéro de l'expérience.	Température.	Tension.
6	0°.4	50.5 mm.
3	2°.0	57 »
2	3°.0	63.5 »
1	4°.1	73 »
5	5°.0	81 »
6	5°.5	85 »
7	5°.9	89.5 »
8	(6°.2)	93 »

Durant les expériences I—IV j'ai vu se former de nouveaux cristaux; dans celles qui suivirent, les cristaux à la surface se sont au contraire dissociés. Les deux changements ne furent pas considérables à cause des petites variations qu'éprouve la tension de l'hydrate avec la température.

Lorsque la température de l'eau du vase fut élevée de 5°.9 à 6°.5, la surface des cristaux se couvrit tout-à-coup d'une sorte d'émulsion jaune, qui ne se sépara que lentement en deux couches, formées de brome et d'une solution de

brome [1]). Pendant que la tension restait constante à **93** mm., la décomposition de l'hydrate devint totale.

Pour déterminer plus rigoureusement la température de cette décomposition, j'introduisis dans un tube un petit thermomètre et je préparai dans ce tube même une petite quantité de l'hydrate au milieu d'une solution de brome et en présence d'un grand excès de brome libre [2]). J'ai constaté de cette façon que la décomposition de l'hydrate commence et s'achève à 6°.2.

Si l'on trace maintenant la courbe I Fig. I Pl. III qui représente les tensions de dissociation de l'hydrate, on voit qu'elle rencontre exactement à 6°.2 la courbe des tensions du brome saturé d'eau.

Donc: Le point critique de décomposition en vase clos est 6°.2 et la liquéfaction du brome sous la tension de l'hydrate, détermine sa decomposition, conformément à ce que nous avons observé avec les hydrates de Cl et de SO_2. Au contraire, l'hydrate de brome diffère des deux autres hydrates en ce qu'il ne présente pas un autre point critique de décomposition en vase ouvert, qu'en vase clos. A cette température la tension de l'hydrate, bien loin d'avoir dépassé 76 c.m., n'a atteint que la valeur de 93 m.m. Une couche protectrice de vapeur de brome ayant cette tension sera formée bien facilement par la dissociation d'une petite quantité de l'hydrate; le reste pourra être longtemps conservé au dessous de 6°.2, même dans un vase ouvert, grâce à la lente diffusion de la vapeur du brome, dont la densité est comme on sait si considérable. Si la quantité de l'hydrate n'est donc pas trop petite et la surface des cristaux pas trop grande, une grande partie de l'hydrate peut atteindre, en vase ouvert comme en vase clos, la tem-

---

1) Une émulsion pareille n'est jamais produite quand on agite ensemble même fortement du brome et de l'eau.

2) Le brome, comme le chlore liquide, ne se convertit que fort lentement en hydrate.

pérature de 6°.2 sans se décomposer, et présente ainsi apparemment un point de fusion normal à 6°.2.

Ce point est encore aisément atteint par des cristaux qui se trouvent au millieu d'une solution de brome, vu que la concentration de cette solution n'augmente que lentement avec la température; de sorte qu'une grande partie des cristaux subsistera jusqu'à 6°.2, si la quantité de la solution n'est pas trop grande.

Il faut même que les cristaux ne soient pas trop compacts, si l'on ne veut courrir le risque de trouver un point de décomposition beaucoup plus haut, comme cela est arrivé à M. Löwig [1]), qui donne 15°. pour ce point.

Au contraire, exposés librement à l'air, les cristaux disparaissent après quelque temps, même à des températures au-dessous de 0°.

Je n'ai pas encore essayé, si l'hydrate de brome peut exister au-dessus de 6°.2 sous des pressions considérables.

§ 2. CONDITIONS DE FORMATION DE L'HYDRATE.

L'hydrate de brome peut se former dans toute solution aqueuse, qui contient plus de brome qu'elle n'en peut dissoudre sous une pression égale à la tension de dissociation de l'hydrate.

Or, ce qu'on nomme une solution saturée de brome, est une solution qui a une tension égale à celle du brome saturé d'eau (table II, p. 75).

Voici la concentration de cette solution à différentes températures:

Table I. Composition d'une solution de brome saturée

Température.	% Brome.	Observateur.
0°	4.05	Roozeboom
3°	3.80	»
5°	3.60	Dancer [2])
10°	3.327	»

voir courbe I Fig. 2 Pl. III.

1) Das Brom und seine Chem. Verhältnisse 1829. Heidelberg.

2) Journ. of the Chem. Soc. XV. p. 488.

Par conséquent, bien que la tension augmente, elle n'est pas en état de compenser la diminution de la solubilité occasionnée par l'élévation de température.

Au contraire, la concentration de la solution qui peut accompagner l'hydrate de brome croît avec la température:

Table II. Composition de la solution de brome, qui accompagne l'hydrate

Température.	% Brome.
0°	2.32
3°	2.97
6°	3.50

voir courbe II Fig. 2 Pl. III.

J'ai déterminé ces valeurs de la même manière que pour le chlore (p. 62).

En élevant la température d'une solution de brome qui contient de l'hydrate, une petite quantité de l'hydrate devra par conséquent se dissocier pour saturer davantage la solution. A 6°.2 les solutions des tables I et II doivent nécessairement avoir la même composition (les courbes se rencontrent) parce que la tension de l'hydrate devient égale à celle du brome ou de la solution saturée.

Au-dessous de 6°.2 il pourra se former d'autant plus d'hydrate dans une solution saturée, que cette température est moins élevée. Les courbes I et II s'éloignent de plus en plus.

Cependant la quantité formée reste fort petite. A 0°, dans une solution contenant 4,05% de brome, seulement 3,9 % du poids de la solution peuvent se déposer sous forme d'hydrate $Br_2 10H_2O$ (47 % Br), de sorte que la solution qui reste a une concentration de 2,32 %. A 3° on peut obtenir 1,9 %.

J'ai encore observé cette formation à 4°, au moment de l'introduction d'un cristal de l'hydrate. La formation spontanée a lieu rarement au dessus de 0°. Je ne l'ai observée

qu'une seule fois à 2°. D'ordinaire, même à 0°, elle exige un temps considérable. Un excès de brome facilite la formation.

Outre un cristal de l'hydrate même, un cristal de l'hydrate de chlore provoque la formation dans une solution saturée, même au-dessus de 0° [1]).

La glace ne détermine pas la formation de l'hydrate au-dessus du point de congélation de la solution, saturée à 0°. Au-dessous de ce point, — 0,55° [2]), on peut y provoquer à volonté une cristallisation d'hydrate ou de glace, en introduisant un cristal de l'une ou de l'autre de ces substances (voir aussi pg. 48) [3]).

Par un refroidissement lent j'ai obtenu tantôt de la glace tantôt de l'hydrate. Deux fois j'ai vu l'hydrate se former: à — 2°.3 et à — 2°.8; quatre fois de la glace à des températures qui ne variaient que de — 4°.2 à — 4°.8.

Dans les derniers cas, et toujours en introduisant un cristal de glace au-dessous de — 0°.55, l'hydrate se forme, dès que la quantité de la glace s'est augmentée suffisamment.

Conformément à ces dernières expériences on obtient l'hydrate instantanément, en refroidissant à une température au-dessous de — 5° une solution de brome, mélangée ou non avec un excès de brome.

Quant à l'action de la glace, l'hydrate de brome se place entre les hydrates de SO_2 et de Cl_2.

---

1) Probablement les cristaux des deux hydrates ont la même forme; mais on rencontre rarement un cristal d'hydrate de brome d'une forme bien déterminée.

2) Le point de congélation d'une solution renfermant 3.024 % de brome, se trouve à — 0.37.° L'abaissement est proportionnel à la concentration. L'abaissement moléculaire s'en déduit = 19.6.

3) Un tel cas de sursaturation et de surfusion se présente aussi chez quelques solutions salines: DE COPPET, Annal. de Chim. et de Phys. 4. 23, p. 373.

§ 3. COMPOSITION DE L'HYDRATE.

Il n'existe qu'une seule analyse de M. Löwig (faite en 1829) [1]) qui laisse la composition incertaine. Le brome fut dosé sous forme de AgBr dans des cristaux, pressés entre du papier buvard à — 5°.

Trouvé 45.5 % Br.
Calculé pour $Br_2 10H_2O$: 47.0 » » (Br = 79.8)

L'expérience m'ayant appris, quelles erreurs peuvent se glisser dans l'analyse des hydrates dont nous avons traité ci-dessus, j'ai répété l'analyse de l'hydrate de brome.

Numéro de l'analyse.	% de brome.	
I—IV	45.15—46.81	cristaux récents.
V—X	45.0 —46.73	cristaux préparés depuis 2 jours.
XI—XIV	46.34—46.52	cristaux de plus forte dimension.

Tout l'hydrate, employé pour ces analyses, fut préparé par introduction d'un petit cristal d'hydrate dans une solution saturée à 0°, et décantée auparavant d'un excès de brome. Quoiqu'elle ne donne qu'un faible rendement, c'est pourtant la seule méthode à laquelle on puisse se fier pour obtenir des cristaux d'hydrate non imprégnés de brome.

Les analyses I—X furent faites de la manière suivante. Le magma de cristaux fut mis dans un tube effilé qui était entouré de glace. Par aspiration la plus grande partie de l'eau mère fut éliminée. De la masse cristalline, ainsi obtenue, différentes quantités furent pressées entre du papier buvard à une température de 4° à 5° (Hiver 1883—84) et pesées ensuite dans un flacon bouché, rempli d'une solution de KI. Le titrage fut fait avec une solution de $Na_2S_2O_3$.

Les analyses XI—XIV furent faites avec des cristaux beaucoup plus grands, qui avaient été préparés de la manière suivante.

---

1) Löwig. Das Brom etc. p. 22.

De l'hydrate recemment préparé fut introduit avec un grand excès de solution dans des tubes, qui furent ensuite chauffés chaque matin à 5° ou 6°, puis déposés dans une glacière.

Dans le cours de 4 semaines les cristaux fins étaient transformés en cristaux de forte dimension. J'attendis en vain un jour où l'on aurait une température au-dessous de 6°; c'est pourquoi je n'ai pu les analyser que selon la méthode décrite p. 54 et 70. L'appareil fut mis à différentes reprises dans de la glace, afin de prévenir toute dissociation et toute formation de gouttelettes de brome.

Il résulte de l'inspection des analyses, qu'il n'y a que très-peu de différence entre les analyses des cristaux fins et gros.

Aussi l'hydrate, récemment préparé dans une solution, s'en sépare aisément à cause de son fort poids spécifique, et les cristaux sont presque tout à fait secs, après avoir été pressés entre du papier buvard. Durant cette manipulation la perte de brome, causée par la dissociation, n'est que fort petite, parce que la tension est extrêmement faible.

Je suis donc porté à accepter la formule:

$$Br_2 10H_2O.$$

§ 4. DENSITÉ DE L'HYDRATE.

Pour déterminer la densité je me suis servi de la même méthode que pour les hydrates de SO_2 et de Cl_2.

Le ballon A Fig. 8 Pl. IV fut rempli presque entièrement de brome et d'eau. La quantité d'eau était deux fois plus grande que celle, nécessaire pour transformer tout le brome en hydrate. Pour achever cette transformation j'agitai fréquemment l'appareil, placé pendant tout un jour dans de la glace. Une petite quantité de solution fut alors ajoutée pour remplir le ballon ainsi qu'une partie de la tige. Après un séjour prolongé dans la glace, la tige fut fermée, puis

on observa le volume qu'occupait le liquide; après quoi le brome fut dosé.

J'avais trouvé pour la densité de la solution qui peut accompagner l'hydrate à 0° : 1.018.

Poids total.	Quantité de Br trouvée.	$Br_2 10H_2O$ calculé.	Solut. de Br calculée.	Volume total.	Densité de $Br_2 10H_2O$.
12.4737 gr.	2.6794 gr.	5.3494 gr.	7.1243 gr.	10.569 cc.	1.498
12.456 »	2.5725 »	5.1100 »	7.3460 »	10.663 »	1.483

En calculant la densité d'un mélange $Br_2 + 10H_2O$ de brome liquide (3.187) et de glace, on trouve: 1.386. La combinaison est donc accompagnée de contraction.

Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM.

MM. PIERRE et PUCHOT [1]) ont fait connaître l'hydrate $HCl2H_2O$. Ils donnent comme son point de fusion — 18°; et remarquent qu'il subit déjà une décomposition partielle au-dessous de cette température.

Il était vraisemblable que cette décomposition serait limitée par une tension de dissociation croissante avec la température, et que le point de fusion trouvé ne serait autre que le point critique de décomposition en vase ouvert soit: la température à laquelle cette tension devient égale à 76 cm. C'est ce que l'expérience a confirmé.

Cependant j'ai observé une différence marquée entre l'hydrate de HCl et les hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2.

Tandis que chez ceux-ci la liquéfaction du gaz dégagé a lieu avant que la solution a la même composition que l'hydrate solide, — l'inverse se produit chez l'hydrate de HCl; ce qui donne le résultat suivant:

Le point critique de décomposition en vase clos est atteint à la température de — 17°.7; à cette température la tension de dissociation suffit pour rendre la composition de la solution liquide égale à celle de l'hydrate solide.

---

1) Compt. rend. **82**, p. 45.

Enfin, au delà de cette température, l'hydrate est encore stable sous de plus fortes pressions.

§ 1. SOLUBILITÉ DE HCl DANS L'EAU A DES TEMPÉRATURES BASSES.

M. ROSCOE [1]) a déterminé cette solubilité à des températures au-dessus de 0° et sous des pressions différentes.

J'avais besoin de la connaître à des températures au-dessous de 0°, et j'ai déterminé les valeurs suivantes:

Table I.

Température.	Pression.	HCl dissous dans 1 partie d'eau.
0°	76 cm.	0.842
—5°.1	75.9 »	0.869
—10°.1	75.9 »	0.899
—15°.1	75.9 »	0.934
—18°.1	74.4 »	0.956
—21°.1	74.8 »	0.982

Table II.

Température.	Pression.	HCl dissous dans 1 partie d'eau.
—21°.0	32.6 cm.	0.866
—19°.0	49.1 »	0.9066

Table III.

—19°.0	104.2cm.	1.020
—18°.0	110.6 »	1.023
—17.°0	114.0 »	1.019

Les valeurs de la table I ont été obtenues en saturant de l'eau par un courant de gaz chlorhydrique [2]) dans un tube à boule d'une capacité de 8 cc. environ. La saturation avait lieu à une température qui fut ± 2° au-dessous de celle à laquelle je voulais opérer. Cette température montait lentement et fut maintenue constante à 0°.1 près pendant 15 minutes; après quoi le tube effilé fut fermé à la lampe, pesé et brisé sous une grande quantité d'eau; puis le contenu fut analysé au moyen d'une solution de NaOH.

Les valeurs de la table II ont été obtenues de la manière décrite p. 43 note 2.

---

1) Lieb. Annal. 112, p. 327.

2) Le gaz chlorhydrique fut toujours préparé dans l'appareil Fig. 11, Pl. IV, avec du sel ammoniac en gros morceaux et de l'acide sulfurique, à la température ordinaire. La vitesse du courant est réglée par la quantité d'acide qu'on laisse couler à la fois.

Les valeurs de la table III ont été déterminées au moyen de l'appareil Fig. 12 Pl. IV. La boule A (10 cc.) fut remplie à moitié d'eau. Le gaz entra par *a b c d* sous une pression qui fut réglée par la hauteur de la colonne de mercure, introduite dans *l m*. La saturation avait lieu d'abord à 0°; ensuite l'appareil fut placé jusqu'à *d e* dans un bain réfrigérant d'une température plus basse que la température voulue. Après une demi-heure le robinet *b* fut fermé et je laissai la température du bain monter jusqu'à 0°.2 au-dessus de la température voulue. Lorsque j'agitais l'appareil, une partie du gaz dissous s'échappa par le mercure. En faisant alors descendre la température et en ne la laissant plus varier ensuite, il y eut absorption; le mercure monta en *k i*, et la pression sous laquelle le liquide en A était saturé put être observée sur une règle divisée, posée derrière *i k l m*. Après avoir fermé le robinet *g* et délié le tube en caoutchouc en *h*, A fut refroidi jusqu'à —30° environ. La pression dans l'appareil descendit au-dessous de 76 cm.; en ouvrant le robinet *b* un peu d'air entra, et le tube fut fermé en *d* et ensuite en *e*, le robinet *g* étant ouvert. L'appareil fut alors pesé, puis j'en analysai le contenu.

Les valeurs de la table I peuvent être réduites à une pression de 76 cm., puisqu'on peut admettre que pour de petits intervalles de la pression l'augmentation de la solubilité est à peu près constante. A 0° elle s'élève à 0.014 HCl pour 10 cm. de pression, d'après les résultats de M. Roscoe. A —18°, d'après les valeurs des tables I et III, cette augmentation serait de 0.0185 HCl sur une partie d'eau.

J'ai calculé ainsi la table suivante:

Table IV. Solubilité de HCl sous une pression de 76 cm. (courbe I Fig. 3 Pl. III).

Température.	HCl dissous dans 1 partie d'eau.	Température.	HCl dissous dans 1 partie d'eau.
0°	0.842	—18°	0.957
—5°	0.868	—19°	0.965
—10°	0.898	—20°	0.974
—15°	0.933	—21°	0.983
—17°	0.949	—24°	±1.012

En appliquant la même règle j'ai calculé les valeurs de la table III pour la composition $HCl2H_2O = 1.014$ HCl sur une partie d'eau.

Table V. Tensions de la solution liquide qui a la composition $HCl2H_2O$.

Température.	Tension.	HCl sur 1 p. d'eau.
—24°	76 cm.	1.014
—19°	101 »	»
—18°	105.7 »	»
—17°	111.2 »	»

(courbe II Fig. 4 Pl. III).

Enfin j'ai réuni dans la table suivante les concentrations des solutions, qui sont saturées sous la tension de l'hydrate (§ 2).

Table VI. Solutions de HCl, qui peuvent accompagner l'hydrate.

	Température.	Tension.	HCl dissous dans 1 partie d'eau.
(1)	—23°.8	—	0.842
(2)	—21°.0	33.4 cm.	0.868
(3)	—19°.0	58.0 »	0.926
(4)	—18°.0	90.0 »	0.984
(5)	—17°.7	107.3 »	1.014

(courbe II Fig. 3 Pl. III).

La valeur (1) est déduite de l'expérience p. 94; les valeurs (2) et (3) sont calculées de la table II à l'aide des données de la table IV; la valeur (4) à l'aide des tables III et IV; enfin (5) suit de l'expérience p. 90. La quantité de HCl renfermée dans la solution, qui peut accompagner l'hydrate solide, va donc en croissant très rapidement avec la température.

---

§ 2. DISSOCIATION DE L'HYDRATE.

Pour déterminer la tension de dissociation de —23° à —18° j'ai employé l'appareil Fig. 3 Pl. IV. Le ballon A

d'une capacité de 30 cc. contenait 15 cc. d'une solution de HCl. J'introduisis un petit thermomètre divisé en quarts de degré; après quoi la tige fut effilée. Par *d b a* et un tube adducteur en verre le gaz chlorhydrique fut introduit dans A, jusqu'à ce que la solution fut entièrement transformée en hydrate solide à une température d'au moins — 25°. A fut joint immédiatement à *a* et *d* fut fermé.

J'employai comme mélange réfrigérant un mélange de chlorure de calcium cristallisé et de glace, contenu dans un vase cylindrique de $1^1/_2$ litres, entouré de trois vases en verre plus larges. Au moyen de cette quadruple paroi en verre, l'élévation de la température du bain fut bornée à 2° par heure. Pour la tenir constante à 0°.1 près, il fallait ajouter de temps en temps une nouvelle quantité du mélange.

Pour observer la température je me suis servi d'un thermomètre de Geissler divisé de 0° à — 50° en dixièmes de degré; le petit thermomètre dans A servait à s'assurer si la température extérieure s'accordait avec la température intérieure. La tension du gaz au-dessus de l'hydrate fut déterminée de — 23°.4 à — 18.°2. Elle se trouva être indépendante du volume du gaz libre: en changeant le niveau du mercure de *b* à *c* ou de *c* à *b*, l'équilibre de la tension se rétablit rapidement à une même valeur. Les tensions observées (I—VI table p. 91) sont donc en effet les tensions de dissociation de l'hydrate solide.

En élevant la température, la quantité de la solution liquide, qui d'abord restait inaperçue, augmenta rapidement aux dépens de l'hydrate solide. Ce phénomène trouve son explication surtout dans la concentration de la solution. Celle-ci s'approche déjà à — 24° beaucoup de la composition de l'hydrate (table VI p. 87).

Il faut qu'une partie relativement grande de l'hydrate se dissocie pour fournir la quantité de gaz libre, destiné à élever la tension. En même temps la concentration de cette solution croît si rapidement, qu'il faut que de nouveau une quantité considérable d'hydrate devienne liquide pour satu-

rer davantage la solution déjà présente. L'action réunie de ces deux causes saute ici beaucoup plus aux yeux que dans la dissociation des hydrates de Cl_2, Br_2, SO_2.

La tension atteint à — 18°.3 une valeur de 76 cm. Cette température se trouve par conséquent être le point critique de décomposition en vase ouvert. Une grande quantité d'hydrate contenue dans un tube à col long et ouvert se dissocia, en devenant entièrement liquide, tandis que la température resta constante à — 18°.3 [1]).

Pour déterminer la tension de dissociation à des températures plus élevées que — 18°, il me parut nécessaire de pouvoir disposer d'un réservoir pourvu de gaz chlorhydrique, afin que l'hydrate pût se maintenir à la plus haute température possible, sans qu'il dût se dissocier pour suppléer à la tension et à la saturation de la solution. Ce réservoir ne pouvait servir lui-même de tube manométrique, attendu que dans un grand volume de gaz, l'équilibre ne s'établit pas assez vite pour que la température ne varie pas.

J'ai vu alors qu'il était indispensable d'avoir un thermomètre dans le ballon qui renferme l'hydrate. Auparavant j'avais fait bien des expériences qui, par suite d'une différence de température entre l'hydrate et le bain furent infructueuses. Les erreurs produites par ce défaut d'accord étaient très considérables, parce que la tension croît rapidement même pour une différence de 0°.1. L'appareil qui m'a servi est représenté par la Fig. 13 Pl. IV.

Le réservoir C avait une capacité de 700 cc. Le gaz chlorhydrique y fut introduit par *b* (le mercure se trouvant en *a* et en *c*) et passa par *d c* et un tube en verre dans le ballon A. Après formation de l'hydrate en A, le ballon fut lié fortement avec *e*, et *b* fut fermé à la lampe. Le robinet E étant fermé, j'ai fait les expériences VII et VIII (voir la

---

1) Il va sans dire que cette expérience ne réussit bien, que quand la température ambiante ne surpasse celle du tube que de peu de degrés.

table p. 91), qui s'accordent très-bien avec les déterminations III—V.

Avant de procéder aux expériences IX et X je versai du mercure dans D, pour pousser la pression dans C et B à ± 2 atmosphères. Cette pression fut plus grande que la tension de dissociation, ce qui fut prouvé par une lente absorption qui s'ensuivit [1]). Aussitôt que la température voulue fut atteinte dans A et dans le bain, je fermai le robinet E et je diminuai la pression successivement de deux en deux centimètres, jusqu'à ce qu'une dépression lente du mercure en B remplaçât l'absorption. J'avais donc dépassé un peu la tension de dissociation; les cristaux commençaient à se décomposer et l'équilibre pouvait s'établir maintenant en peu de temps [2]). On s'arrangeait de façon à ce que la température restât tout le temps constante. Avant de passer à une nouvelle expérience, toute la solution fut de nouveau convertie en hydrate solide par refroidissement.

Lorsqu'ensuite la température fut élevée de — 17.8 à — 17.7, la pression étant 150 cm. et le robinet ouvert, il se produisit tout-à-coup une fusion des cristaux qui devint complète après quelque temps. Bien que la température du bain s'élevât en entre-temps de — 17°.7 à — 16°, la température au-dedans se maintint constamment à — 17°.7. En même temps on put observer une légère absorption, preuve que la pression surpassait la tension de dissociation.

Je répétai cette expérience après avoir fait cristalliser de nouveau tout le contenu de A. La fusion commença et se termina à — 17°.7, sous une pression non seulement de 150, mais encore de 140, 130, 120, 115 cm. Chaque fois un abaissement de la température du bain de 0°.2 suffit pour résolidifier lentement le contenu de A, dont la tem-

---

1) La lenteur de cette absorption met hors de doute que la chaleur de formation de l'hydrate est considérable.

2) J'insiste sur cette méthode pour trouver la tension de dissociation, et qui consiste à passer d'une pression trop grande à celle sous laquelle on veut opérer. C'est la seule qui mérite confiance.

pérature se maintenait constamment à — 17°.7, sans qu'il y eut trace d'absorption de gaz. A la fin, en fermant le robinet E et en abaissant lentement la pression dans B, la tension de dissociation à — 17°.7 fut trouvée égale à 108 cm.

Tensions de dissociation de $HCl2H_2O$ (courbe I Fig. 4 Pl. III).

Numéro de l'expérience.	Température.	Tension.
1	— 23°.4	19.4 cm.
2	— 21°.8	27.4 »
3	— 20°.5	37.6 »
7	— 20°.05	41.9 »
4	— 19°.2	53.4 »
8	— 18°.8	62.8 »
5	— 18°.6	68.1 »
6	— 18°.2	79.1 »
9	— 18°.05	89.3 »
10	— 17°.83	99.0 »
11	— 17°.7	108.0 »

On voit que la courbe I rencontre près de — 17°.7 la courbe II qui représente les pressions sous lesquelles une solution de HCl atteint la même composition que l'hydrate $HCl2H_2O$ (p. 87).

A une température de — 17°.7 et sous une pression de 108 cm., on peut obtenir le passage de l'état solide à l'état liquide ou bien le changement inverse, selon que l'on retire ou que l'on ajoute à l'hydrate une quantité de chaleur égale à la chaleur de combinaison de $HCl2H_2O$, sans que le gaz libre y prenne part [1]).

On pourrait donc comparer cette température à un point de fusion, s'il y avait quelque motif pour admettre que la

1) Au-dessous de — 17°.7 la solution qui peut accompagner l'hydrate renferme toujours une quantité de HCl inférieure à celle que contient celui-ci (table VI, p. 87) et le changement d'état comporte nécessairement une variation de la quantité du gaz libre. Cependant la faiblesse des différences dans la concentration de la solution à des températures qui ne s'éloignent pas beaucoup de — 17°.7, rend extrêmement lente la formation de l'équilibre, d'où résulte quelque incertitude dans les valeurs des tensions de dissociation au-dessus de — 18°.

solution est constitutée par des molécules $n(HCl_2H_2O)$. Mais cette hypothèse est nullement admissible, parce que cette composition dépend entièrement de la température et de la pression. Néanmoins cette température a une importance spéciale. Elle est avant tout la température critique de décomposition en vase clos, qui dépendra du rapport entre le volume occupé par les cristaux et le volume libre du vase, supposé rempli de gaz sous une pression de 76 cm. Plus ce volume libre est petit, plus la quantité de l'hydrate qui doit se dissocier pour suppléer à la tension du gaz sera petite. Dans le cas le plus favorable la fusion peut donc s'opérer à — 17°.7.

En second lieu: la température de — 17.7 semble correspondre à un point de discontinuité dans la courbe des tensions.

J'avais d'abord supposé que cette température ne pouvait pas être surpassée, la fusion ayant lieu aussi bien sous une pression de 150 cm. que sous une de 108 cm.; mais une expérience avec l'appareil de M. Cailletet me prouvait bientôt, contrairement à ce que j'avais cru, que l'hydrate peut exister à des températures plus élevées, s'il est soumis à une pression extérieure considérable.

L'expérience consiste à remplir le tube à compression de gaz chlorhydrique et à y introduire une goutte d'eau assez petite, pour qu'après la formation de l'hydrate solide on put encore obtenir par compression une couche d'acide chlorhydrique liquide, puis à procéder de la façon ordinaire. Après que le tube eut été entouré d'un mélange réfrigérant à — 30° et qu'on eut produit plusieurs détentes, l'hydrate apparut; l'expérience toutefois ne réussissait pas quand le diamètre du tube avait moins de 3 mm.

Le tube, entouré de l'appareil réfrigérant est représenté en Fig. 14 Pl. IV. Le vase C était rempli d'alcool [1]) refroidi

---

1) Le mélange de $CaCl_2 6H_2O$ et de glace n'étant jamais assez limpide, ne permet pas de bien distinguer ce qui se passe dans le tube.

à — 30°; au fond du vase D se trouvait du chlorure de calcium pour empêcher la condensation de l'eau sur les parois de C. La température de l'alcool s'élevant beaucoup plus vite que celle d'un mélange de $CaCl_2$ et de glace, je devais souvent ajouter de nouvelles quantités d'alcool préalablement refroidi pour maintenir la température constante. Je ne crois pas que l'on puisse répondre de l'exactitude des températures au delà de ± 0°.2. J'ai obtenu les résultats suivants :

Numéro de l'expérience.	Pression en atmosphères.	Température de décomposition.
12	<10	—17°.2
13	<15	—16°.6
14	25	—15°.6
15	50	—14°.8
16	100	—13°.8
17	150	—13°.0
18	200	—12°.5

Dans les expériences N°. 12 et 13 la pression est encore produite par le gaz; mais 10 et 15 atm. ne sont pas des chiffres tout à fait exacts, une petite quantité d'air étant restée dans le tube, comme l'a démontré l'expérience 14, lorsque le gaz chlorhydrique se liquéfiait par la compression.

J'ai représenté par la courbe III Fig. 4 Pl. III les expériences 1—11 et 14—18 sur une même échelle. Les expériences 12 et 13 ne permettent pas de tracer la marche de la courbe entre le point 11 et le point de la liquéfaction du gaz chlorhydrique (situé un peu au-dessous de 14, sur la courbe IV, qui est tracée d'après les expériences de Faraday).

Deux cas semblent possibles. Ou bien : la tension s'élève à —17°.7 subitement de 108 cm. à la tension de l'acide chlorhydrique liquide (± 15 atm.), pour suivre ensuite la ligne *b*, de sorte qu'il y a un point de discontinuité à —17°.7, ou bien : la courbe passe par *c* et *d*, et présente deux fois un point de discontinuité, une fois à —17°.7, l'autre fois à —16° environ, lors de la liquéfaction du gaz.

On serait d'après les expériences 12 et 13 tenté d'admettre le dernier cas; mais la présence d'une petite quantité d'air peut avoir modifié le phénomène et on ne sait de quelle façon. Il serait donc nécessaire de répéter les expériences entre — 17°.7 et — 15°.6 dans un appareil absolument exempt d'air, et dans des conditions qui permissent de maintenir la température assez longtemps constante. C'est assez difficile; et je tâcherai de trouver un autre hydrate, qui se prête plus facilement à l'observation [1]).

---

§ 3. CONDITIONS DE FORMATION DE L'HYDRATE.

J'ai donné déjà dans la table VI p. 87 la concentration des solutions qui peuvent accompagner l'hydrate $HCl2H_2O$ à des températures diverses. Nous savons par conséquent qu'il peut se former dans chaque solution qui renferme plus de gaz, qu'elle n'en peut dissoudre sous une pression, égale à la tension de dissociation de l'hydrate.

La table VI permet aussi de prévoir à quelle température peut se déposer de l'hydrate dans une solution de concentration connue. L'expérience suivante me l'a prouvé et elle a servi en même temps à déterminer la première valeur de cette table. J'ai pris une solution saturée à 0°, qui contenait 0.842 HCl sur 1 p. d'eau. Comme la solution qui peut exister en présence de l'hydrate contient encore à — 21° 0.868 HCl, celle que j'ai employée ne pouvait laisser déposer des cristaux qu'au-dessous de cette température. L'ayant mise dans un bain réfrigérant, je n'ai pu observer de cristallisation d'hydrate que lorsque la température était descendue jusqu'à — 24°.5. En élevant alors lentement la température, les derniers cristaux disparurent à — 23°.8, laquelle tempé-

---

1) Peut-être l'hydrate du gaz bromhydrique, qui n'est pas encore connu.

rature par conséquent correspond exactement à une concentration de la solution de 0.842 HCl.

En saturant de l'eau par un courant de gaz, on ne peut obtenir de l'hydrate qu'au-dessous de — 18°.3 (tension = 76 cm.). Cependant l'hydrate ne se forme spontanément que quelques degrés au-dessous. La plus haute température à laquelle je l'ai vu paraître fut — 19°.8. Une seule fois j'ai fait passer du gaz pendant 3 heures par une solution refroidie jusqu'à — 25°, sans que l'hydrate prit naissance.

En introduisant un petit cristal dans une solution assez saturée, l'hydrate se dépose immédiatement.

Il est fort remarquable, qu'un frottement avec une baguette de verre le long de la paroi du tube qui contient la solution, est aussi efficace que l'introduction d'un cristal. L'expérience ne manque jamais.

L'influence d'un cristal de glace n'a pu être étudiée, parce qu'il ne peut exister dans une solution, capable de fournir de l'hydrate [1]).

La formation spontanée de l'hydrate est accompagnée d'une élévation de température considérable. Mr. Pierre remarque qu'elle s'élève toujours à — 18°, ce qui n'est pas exact. Cette élévation dépendra de la quantité d'hydrate formée et de la température initiale, mais ne pourra jamais s'élever au-dessus de — 18°.3, attendu qu'à cette température la tension atteint 76 cm.

---

1) Par exemple: dans la solution qui contient 0.842 HCl sur 1 p. d'eau, un cristal de glace fond immédiatement même à — 24°. D'après M. Rudorff (Pogg. Annal. **116**, p 65) le point de congélation d'une solution qui contient 0.131 HCl, est: — 18°.5. J'ai encore trouvé — 23°.0 pour une solution qui contenait 0.141 HCl. A cette température la solution devrait renfermer environ 6 fois cette quantité pour pouvoir former de l'hydrate.

§ 4. COMPOSITION DE L'HYDRATE.

PIERRE ayant préparé une grande quantité d'hydrate, laissa les cristaux s'égoutter, puis les fit dissoudre dans l'eau et analysa ensuite une certaine quantité de cette solution. Il trouva ainsi comme résultat de deux séries d'analyses :

$$HCl\ 2.19\ H_2O$$
$$HCl\ 2.08\ \text{»}$$

La solution liquide dont les cristaux étaient imprégnés et la dissociation doivent avoir abaissé la quantité de HCl trouvée dans l'analyse. Cependant ces causes d'erreur exercent ici beaucoup moins d'influence qu'auprès les hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2; parce que les cristaux d'hydrate chlorhydrique que l'on obtient sont toujours grands et durs, et que la solution incluse contient d'ailleurs une quantité de HCl, peu différente de celle des cristaux.

J'ai fait en outre une analyse de cristaux préparés dans un tube à boule, qui fut fermé à la lampe, après que les dernières traces de la solution eussent été éliminées par un mouvement de fronde imprimé au tube. L'analyse fut faite par titrage.

$HCl2H_2O$.	Trouvé.
Calculé	48.08 PIERRE.
50.31 %	49.37 »
	50.28 ROOZEBOOM.

La composition de l'hydrate est donc $HCl2H_2O$.

---

§ 5. DENSITÉ DE L'HYDRATE.

La méthode employée auparavant ne pouvait me servir, 1°. parce que la différence entre la composition de l'hydrate et celle de la solution est trop petite pour permettre de calculer la quantité de l'hydrate au moyen de l'analyse d'un

mélange; 2°. parce que la densité des solutions à de basses températures ne peut être déterminée rigoureusement.

Je me servis donc de la méthode suivante:

Je mesurai la capacité d'un tube à boule au moyen de mercure à une température de — 22°. Je préparai de gros cristaux d'hydrate, qui remplirent une partie de la boule, prenant soin, en les faisant séjourner longtemps dans le gaz HCl, qu'ils ne renfermassent plus trace de solution. La boule fut jusque dans la tige capillaire remplie de mercure, préalablement refroidi à — 25°, et puis l'appareil fut fermé. Le volume du mercure et de l'hydrate fut ensuite mesuré sur la tige.

Au moyen du poids de l'appareil et du résultat du titrage de son contenu, je calculai les quantités de l'hydrate et du mercure, et ensuite le volume et la densité de l'hydrate à — 22°, au moyen du volume total et de la densité du mercure:

$$d = \frac{p}{v - \frac{q}{13.5953\,(1 + 22 \times 0.0001815)}}$$

Poids total.	Quantité de HCl trouvée.	*p* $HCl2H_2O$ calculé.	*q* Poids du mercure.	*v* Volume total.	*d* Densité de $HCl2H_2O$.
41.14 gr.	4.0408 gr.	8.0372 gr.	33.103 gr.	7.9165 cc.	1.463
44.486 »	2.6694 »	5.3095 »	39.1765 »	6.506 cc.	1.460

Ce résultat est confirmé par l'expérience suivante. J'ai porté des cristaux de l'hydrate dans des mélanges de $CHCl_3$ et de CS_2 à — 25°. J'ai observé que les cristaux nageaient sur un mélange d'une densité de 1.47, tandis qu'ils s'enfonçaient dans un mélange d'une densité de 1.43.

Si l'on calcule la densité d'un mélange $HCl2H_2O$ formé de HCl liquide ($d = \pm 1.01$ à —22° [1]) et de glace, on trouve: 0.953. Il y a donc une contraction notable lors de la combinaison.

---

1) Ce chiffre est vraisemblable d'après les valeurs données par M. ANSDELL (Chem. News **41**, p 166) pour les densités à des températures au-dessus de 0°.

RÉSUMÉ.

Les principaux résultats de ce travail peuvent se résumer de la manière suivante:

1°. L'étude de la dissociation des hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2, et de HCl a prouvé que tous ces hydrates suivent la loi de M. Debray.

2°. La solution qui peut exister auprès de ces hydrates à des températures différentes a la même tension que l'hydrate. Sa concentration croît chez tous avec la température.

3°. La formation de ces hydrates est possible dans chaque solution, qui a une plus grande tension que l'hydrate solide à la même température. Dans un vase ouvert l'hydrate peut être obtenu au-dessous de la température à laquelle sa tension devient égale à 76 cm. J'ai nommé cette température, qui est comparable au point d'ébullition des liquides: le point critique de décomposition en vase ouvert. Pour l'hydrate de brome elle coïncide avec le point de décomposition en vase clos.

Pour l'hydrate de chlore elle coïncide avec la température du maximum apparent de la solubilité de ce gaz et en donne l'interprétation.

4°. La composition des solutions, qui peuvent accompagner les hydrates, s'écarte chez quelques-uns beaucoup de la composition de ces hydrates; chez les autres cette différence

est moins grande. Les hydrates étudiés peuvent conformément à ce qui précède être rangés sous deux catégories.

A. Ceux, dont les solutions n'ont pas encore atteint la composition de l'hydrate à la température, qui correspond à la liquéfaction (par sa propre tension) du gaz émis.

B. Ceux, pour lesquels le cas inverse a lieu.

La première catégorie comprend les hydrates de SO_2, Cl_2, et de Br_2, décrits dans les pages précédentes, et en outre les hydrates de CO_2, H_2S, et de PH_3. Pour ces deux derniers les données numériques qui le prouvent, manquent encore; pour les autres ces données se trouvent réunies dans la table suivante:

Hydrate de	% du gaz dans l'hydrate	% du gaz dans la solution.	Température de la liquéfaction du gaz.
SO_2	33.68	23.66	12°.1
Cl_2	32.96	3.55	28°.7
Br_2	47.00	3.55	6°.2
CO_2	23.40	±5.5 [1])	±10°

Chez tous ces hydrates les points critiques de décomposition en vase clos correspondent aux températures de liquéfaction.

Pour l'hydrate de SO_2 j'ai démontré qu'il peut encore exister au-dessus de cette température, s'il est soumis à une certaine pression. Le point, correspondant à la liquéfaction du gaz, est alors un point de discontinuité dans la courbe des tensions et des pressions.

Pour les autres hydrates de la première catégorie il en est vraisemblablement de même.

Dans la seconde catégorie nous ne connaissons jusqu'ici que l'hydrate de HCl. Sa solution atteint déjà la composition $HCl2H_2O$ à la température de —17°.7, qui correspond à une tension de l'hydrate de 108 cm., tandis que

---

1) C'est la concentration probable d'une solution de CO_2 saturée à 10° sous une pression de 46 atm. (point d'intersection des courbes I et II Fig. 2 Pl. I). Je l'ai calculée d'après les données de M. Wroblewsky, Wiedem. Annal. 18.

la tension de HCl liquide est de 15 atm. La température de — 17°.7 est ici le point critique de décomposition en vase clos. Au-dessus de cette température l'hydrate peut encore exister, mais la tension augmente rapidement. Après que la liquéfaction du gaz a eu lieu, une pression extérieure considérable est nécessaire pour maintenir l'hydrate, comme c'était le cas pour l'hydrate de SO_2.

Il est très-probable que les hydrates des gaz très-solubles (comme NH_3, HBr, HI), s'ils existent, se comporteront de la même manière.

4°. Le point critique absolu de décomposition de pas un de ces hydrates n'a été atteint. Il coïncidera probablement avec le point où par une compression prolongée les densités de l'hydrate solide et de la solution liquide deviennent égales.

A la température la plus haute, à laquelle j'ai pu observer les hydrates de SO_2 et de HCl, leurs densités étaient encore plus fortes que celles des solutions correspondantes. Aussitôt qu'une partie en était devenue liquide, les cristaux descendaient jusqu'au fonds du vase [1]).

5°. Enfin, dans le cours de mes expériences j'ai eu l'occasion de constater (p. 38), que la tension de l'acide sulfureux liquide est plus grande que celle d'un mélange de ce liquide avec de l'eau. Cette observation offre quelque intérêt, parce qu'elle a fourni le premier exemple d'un cas, prévu par M. Konowalow (Wied. Ann. **14** p. 219).

---

1) On ne peut prévoir d'avance de quelle manière les densités de ces solutions varient avec la température et la pression. La pression ne les fait pas varier d'une manière simple, parce qu'elle est cause en même temps, qu'une nouvelle quantité du gaz liquéfié se dissout. Ce liquide est plus dense que la solution dans le cas de l'acide sulfureux, moins dans le cas de l'acide chlorhydrique.

Il me reste à remercier ici MM. les professeurs VAN BEMMELEN et KAMERLINGH ONNES pour le vif intérêt qu'ils m'ont voulu constamment témoigner dans le cours de mes recherches.

Pour en faciliter l'emploi j'ai réuni à la fin de ce mémoire toutes les données expérimentales que j'ai obtenues.

Tension de SO_2 liquide, saturé d'eau (p. 37).

Température.	Tension.
0°.1	113.1 cm.
3°.05	127.3 „
6°.05	141.8 „
9°.05	158.3 „
11°.0	170.3 „
11°.9	175.6 „
12°.1	177.3 „
13°.0	182.3 „

Tension de Br liquide, saturé d'eau (p. 75).

Température.	Tension.
2°.0	76 m.m.
3°.95	83 „
4°.95	88 „
5°.95	92 „
6°.95	96 „
7°.95	101 „
12°.50	124 „
15°.90	146 „

Tension du brome (p. 75).

Température.	Tension.	Température.	Tension.
0°.13	62 m.m.	20°.6	172 m.m.
1°.80	67.3 „	22°.65	190 „
4°.00	77.3 „	25°.05	212 „
4°.95	82.0 „	29°.8	259 „
5°.95	86.5 „	34°.7	314 „
7°.90	95.0 „	39°.6	378 „
9°.95	104.0 „	45°.6	478 „
12°.55	119.0 „	49°.8	553 „
16°.40	139.0 „	54°.7	658 „
18°.15	152.5 „	59°.5	768 „

RÉSUMÉ.

Les principaux résultats de ce travail peuvent se résumer de la manière suivante:

1°. L'étude de la dissociation des hydrates de SO_2, Cl_2, Br_2, et de HCl a prouvé que tous ces hydrates suivent la loi de M. Debray.

2°. La solution qui peut exister auprès de ces hydrates à des températures différentes a la même tension que l'hydrate. Sa concentration croît chez tous avec la température.

3°. La formation de ces hydrates est possible dans chaque solution, qui a une plus grande tension que l'hydrate solide à la même température. Dans un vase ouvert l'hydrate peut être obtenu au-dessous de la température à laquelle sa tension devient égale à 76 cm. J'ai nommé cette température, qui est comparable au point d'ébullition des liquides: le point critique de décomposition en vase ouvert. Pour l'hydrate de brome elle coïncide avec le point de décomposition en vase clos.

Pour l'hydrate de chlore elle coïncide avec la température du maximum apparent de la solubilité de ce gaz et en donne l'interprétation.

4°. La composition des solutions, qui peuvent accompagner les hydrates, s'écarte chez quelques-uns beaucoup de la composition de ces hydrates; chez les autres cette différence

est moins grande. Les hydrates étudiés peuvent conformément à ce qui précède être rangés sous deux catégories.

A. Ceux, dont les solutions n'ont pas encore atteint la composition de l'hydrate à la température, qui correspond à la liquéfaction (par sa propre tension) du gaz émis.

B. Ceux, pour lesquels le cas inverse a lieu.

La première catégorie comprend les hydrates de SO_2, Cl_2, et de Br_2, décrits dans les pages précédentes, et en outre les hydrates de CO_2, H_2S, et de PH_3. Pour ces deux derniers les données numériques qui le prouvent, manquent encore; pour les autres ces données se trouvent réunies dans la table suivante:

Hydrate de	% du gaz dans l'hydrate	% du gaz dans la solution.	Température de la liquéfaction du gaz.
SO_2	33.68	23.66	12°.1
Cl_2	32.96	3.55	28°.7
Br_2	47.00	3.55	6°.2
CO_2	23.40	±5.5 [1])	±10°

Chez tous ces hydrates les points critiques de décomposition en vase clos correspondent aux températures de liquéfaction.

Pour l'hydrate de SO_2 j'ai démontré qu'il peut encore exister au-dessus de cette température, s'il est soumis à une certaine pression. Le point, correspondant à la liquéfaction du gaz, est alors un point de discontinuité dans la courbe des tensions et des pressions.

Pour les autres hydrates de la première catégorie il en est vraisemblablement de même.

Dans la seconde catégorie nous ne connaissons jusqu'ici que l'hydrate de HCl. Sa solution atteint déjà la composition $HCl2H_2O$ à la température de —17°.7, qui correspond à une tension de l'hydrate de 108 cm., tandis que

---

1) C'est la concentration probable d'une solution de CO_2 saturée à 10° sous une pression de 46 atm. (point d'intersection des courbes I et II Fig. 2 Pl. I). Je l'ai calculée d'après les données de M. WROBLEWSKY, Wiedem. Annal. 18.

la tension de HCl liquide est de 15 atm. La température de — 17°.7 est ici le point critique de décomposition en vase clos. Au-dessus de cette température l'hydrate peut encore exister, mais la tension augmente rapidement. Après que la liquéfaction du gaz a eu lieu, une pression extérieure considérable est nécessaire pour maintenir l'hydrate, comme c'était le cas pour l'hydrate de SO_2.

Il est très-probable que les hydrates des gaz très-solubles (comme NH_3, HBr, HI), s'ils existent, se comporteront de la même manière.

4°. Le point critique absolu de décomposition de pas un de ces hydrates n'a été atteint. Il coïncidera probablement avec le point où par une compression prolongée les densités de l'hydrate solide et de la solution liquide deviennent égales.

A la température la plus haute, à laquelle j'ai pu observer les hydrates de SO_2 et de HCl, leurs densités étaient encore plus fortes que celles des solutions correspondantes. Aussitôt qu'une partie en était devenue liquide, les cristaux descendaient jusqu'au fonds du vase [1]).

5°. Enfin, dans le cours de mes expériences j'ai eu l'occasion de constater (p. 38), que la tension de l'acide sulfureux liquide est plus grande que celle d'un mélange de ce liquide avec de l'eau. Cette observation offre quelque intérêt, parce qu'elle a fourni le premier exemple d'un cas, prévu par M. Konowalow (Wied. Ann. **14** p. 219).

---

1) On ne peut prévoir d'avance de quelle manière les densités de ces solutions varient avec la température et la pression. La pression ne les fait pas varier d'une manière simple, parce qu'elle est cause en même temps, qu'une nouvelle quantité du gaz liquéfié se dissout. Ce liquide est plus dense que la solution dans le cas de l'acide sulfureux, moins dans le cas de l'acide chlorhydrique.

Il me reste à remercier ici MM. les professeurs VAN BEMMELEN et KAMERLINGH ONNES pour le vif intérêt qu'ils m'ont voulu constamment témoigner dans le cours de mes recherches.

Pour en faciliter l'emploi j'ai réuni à la fin de ce mémoire toutes les données expérimentales que j'ai obtenues.

Tension de SO_2 liquide, saturé d'eau (p. 37).

Température.	Tension.
0°.1	113.1 cm.
3°.05	127.3 „
6°.05	141.8 „
9°.05	158.3 „
11°.0	170.3 „
11°.9	175.6 „
12°.1	177.3 „
13°.0	182.3 „

Tension de Br liquide, saturé d'eau (p. 75).

Température.	Tension.
2°.0	76 m.m.
3°.95	83 „
4°.95	88 „
5°.95	92 „
6°.95	96 „
7°.95	101 „
12°.50	124 „
15°.90	146 „

Tension du brome (p. 75).

Température.	Tension.	Température.	Tension.
0°.13	62 m.m.	20°.6	172 m.m.
1°.80	67.3 „	22°.65	190 „
4°.00	77.3 „	25°.05	212 „
4°.95	82.0 „	29°.8	259 „
5°.95	86.5 „	34°.7	314 „
7°.90	95.0 „	39°.6	378 „
9°.95	104.0 „	45°.6	478 „
12°.55	119.0 „	49°.8	553 „
16°.40	139.0 „	54°.7	658 „
18°.15	152.5 „	59°.5	768 „

Tension de dissociation de $SO_2 . 7H_2O$ (p. 34 et 42).

Température.	Tension.	Température.	Tension.	Température.	Pression extérieure.
0°	30.5 c.m.	9°.55	108.8 c.m.	12°.9	20 atm.
2°.80	43.2 „	9°.60	109.4 „	13°.6	40 „
4°.45	51.9 „	9°.85	114.7 „	14°.2	60 „
4°.60	53.0 „	9°.90	115.6 „	14°.8	80 „
4°.65	53.4 „	10°.00	117.7 „	15°.3	100 „
4°.90	55.2 „	10°.20	122.3 „	15°.8	125 „
6°.00	66.6 „	10°.70	135.6 „	16°.2	150 „
6°.75	74.3 „	10°.80	136.8 „	16°.5	175 „
7°.05	75.4 „	10°.95	141.0 „	16°.8	200 „
7°.35	80.1 „	11°.30	150.3 „	17°.1	225 „
7°.60	81.5 „	11°.55	159.6 „		
8°.40	92.6 „	11°.75	166.6 „		
8°.95	100.8 „	12°.05	175.7 „		
9°.05	102.2 „	12°.10	177.3 „		

Température critique de décomposition en vase ouvert: 7°.1
„ „ „ „ „ „ clos: 12°.1

Tension de dissociation de $Cl_2 8H_2O$ (p. 59).

Température.	Tension.
0°.0	24.9 c.m.
2°.0	32.0 „
4°.0	39.8 „
6°.0	49.6 „
8°.0	62.0 „
9°.0	70.1 „
10°.0	79.7 „
12°.0	99.2 „
14°.0	124.0 „
16°.0	152.2 „

Temp.crit.de décomp.en vase ouv.: 9°.6
„ „ „ „ „ „ clos: 28°.7

Tension de dissociation de $Br_2 10H_2O$ (p. 76).

Température.	Tension.
0°.4	50.5 m.m.
2°.0	57 „
3°.0	63.5 „
4°.1	73 „
5°.0	81 „
5°.5	85 „
5°.9	89.5 „
6°.2	93 „

Temp.crit.de décomp.en vase ouv.: 6°.2
„ „ „ „ „ „ clos: 6°.2

Tension de dissociation de $HCl2H_2O$ (p. 91 et 93).

Température.	Tension.	Température.	Tension.	Température.	Pression extérieure.
— 23°.4	19.3 c.m.	— 18°.2	79.1 c.m.	— 15°.6	25 atm.
— 21°.8	27.4 „	— 18°.05	89.3 „	— 14°.8	50 „
— 20°.5	37.6 „	— 17°.83	99.0 „	— 13°.8	100 „
— 20°.05	41.9 „	— 17°.7	108.0 „	— 13°.0	150 „
— 19°.2	53.4 „	— 17°.2	< 10 atm.	— 12°.5	200 „
— 18°.8	62.8 „	— 16°.6	< 15 „		
— 18°.6	68.1 „				

Température critique de décomposition en vase ouvert : — 18°.3
„ „ „ „ „ „ clos : — 17°.7

Solution de SO_2, saturée sous une pression de 76 c.m. (p. 46).

Température.	SO_2 dissous dans 1 partie d'eau.
0°	0.236
2°	0.218
4°	0.201
6°	0.184
7°	0.176 (Sims)
8°	0.168 „

Mr. Sims a déterminé la composition jusqu'à 50°.

Solution de SO_2, qui peut exister auprès de l'hydrate (p. 44).

Température.	Tension de la solution.	SO_2 dissous dans 1 partie d'eau.
0°	31 c.m.	0.104
2°	39 „	0.118
4°	49.5 „	0.135
6°	66 „	0.161
7°	75.2 „	0.174
8°	87 „	0.191
10°	118 „	0.236
12°.1	177.3 „	0.310

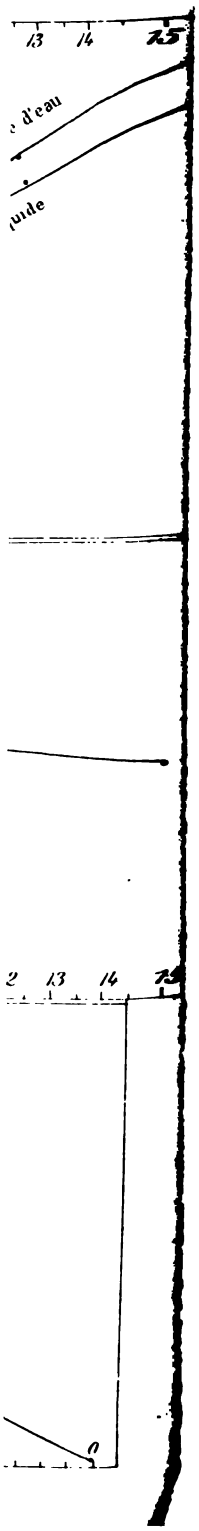
Solution de chlore, saturée sous une pression de 76 c.m. (p. 64).

Température.	% Cl.
0°	1.44 (calculé)
3°	1.23 „
6°	1.07
9°	0.95
12°	0.87

Solution de chlore, qui peut exister auprès de l'hydrate (p. 62).

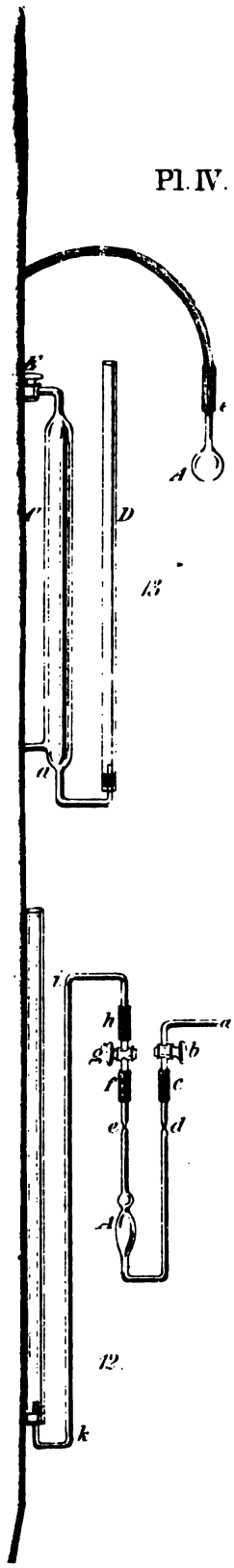
Température.	Tension de la solution.	% Cl
0°	24.9 c.m.	0.505
3°	35.5 „	0.611
6°	49.6 „	0.709
9°	70.1 „	0.900
12°.5	105 „	1.10
20°		1.82
28°.5		3.50

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
CALIFORNIA.


13
14
25
d'eau
uide
2
13
14
75
0

REEF LIBRARY
UNIVERSITY
CALIFORNIA.

Pl. IV.



REES
UN

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur les corps isomorphes, par rapport à „la loi nouvelle".

PAR J. A. GROSHANS.

Après la découverte de l'isomorphisme par MITSCHERLICH, M. H. KOPP fit l'intéressante observation, que les corps isomorphes ont souvent des volumes moléculaires (à-peu-près) égaux.

La table suivante démontre cette propriété pour deux aluns; les poids spécifiques ont été déterminés par M. H. SCHIFF.

Table A.

Volumes moléculaires égaux de corps isomorphes.

Formules.	a	d	v
$(SO^4)^2 AlK + 12 H^2O$	474	1,722	275,3
$(SO^4)^2 CrK + 12 H^2O$	499	1,845	270,5

Les lettres représentent dans la table et dans le reste de ce mémoire:

a (de atome): poids moléculaire;
d (densité): poids spécifique;
v (volume): volume moléculaire.

Les expériences de M. Schiff comprennent 25 corps, nous aurons lieu plus loin de revenir sur les autres.

La loi nouvelle permet, en quelque sorte, d'entrevoir la relation entre l'isomorphisme et l'égalité des volumes; en effet, les corps isomorphes (quand leurs volumes sont egaux) constituent, quant à leurs poids spécifiques, un cas spécial de cette loi.

La loi nouvelle elle-même [1]) est encore peu connue, et, nous avons cru pouvoir saisir le cas des corps isomorphes, comme une bonne occasion de répandre la connaissance de la loi parmi le public scientifique; car pour quelqu'un, qui possèderait déjà cette connaissance, un petit nombre de lignes pourrait suffire.

L'énoncé de la loi est simple, comme celui d'autres lois analogues (loi d'Avogadro et celle des chaleurs spécifiques de Dulong et Petit); elle est basée sur une espèce de constantes, qui prendront place à côté des poids moléculaires; nous avons appelé ces constantes d'après leur propriété spécifique, »Densitätszahlen" mot allemand, qu'on pourrait peut-être traduire par: nombres de densité.

Les nombres de densité se présentent comme un attribut des éléments; chaque élément en possède un seul, qui lui est propre; cependant deux ou trois éléments et plus peuvent avoir le même nombre.

Les nombres de cette espèce, qui seront employés dans ce mémoire, sont contenus dans la table suivante:

Table B.
Liste des nombres de densité.

Eléments	a	Nombres de densité.	Eléments	a	Nombres de densité.	Eléments.	a	Nombres de densité.
C	12	1	Br	80	9	Cr	52	9
H	1	1	I	127	14	Fe	56	9
O	16	1	Na	23	4	Cu	63	11
S	32	2	K	39	5	Co	59	11
N	14	3	Mg	24	5	Ni	59	11
Cl	35,5	4	Al	27	4	Zn	65	11

1) Ein neues Gesetz, par J. A. Groshans. Leipzig, J. A. Barth, 1882.

Les nombres de densité sont des nombres entiers; il est facile de les déterminer; plus loin nous indiquerons une des méthodes (car il y en a plusieurs) qu'on peut employer pour cela.

La nature intime de ces nombres n'est pas connue; nous croyons, qu'on peut en quelque sorte assister l'imagination, au moyen de l'hypothèse provisoire suivante:

»C, H et O seraient des corps simples; les autres éléments, dont les nombres de densité sont plus grands que l'unité, seraient des corps composés."

La loi nouvelle peut être énoncée de la manière suivante:

»Les poids spécifiques des corps (mésurés aux points d'ébullition ou à d'autres températures correspondantes) sont proportionnels à leurs nombres de densité."

La loi est applicable aux corps dans tous les états d'agrégation; l'expérience indique les conditions, dans lesquelles les corps sont comparables.

Pour un corps, $C^p H^q O^r$, nous appellerons n le nombre de densité et nous aurons par conséquent:

$$n = p + q + r.$$

Comme les densités sont proportionnelles aux nombres de densité, nous aurons pour deux corps:

$$\frac{d}{d'} = \frac{n}{n'} \quad \text{d'où} \quad \frac{n}{d} = \frac{n'}{d'} = \text{constante}$$

c'est-à-dire, quand on prend n parties en poids (en grammes) de corps différents, ces n grammes produiront des volumes égaux (exprimés en centimètres cubes).

Jusqu'aujourd'hui on a procédé autrement; on prend en général, a grammes, au lieu de n et l'on compare les volumes moléculaires $v = \frac{a}{d}$ qui sont en général inégaux pour des corps semblables; les corps isomorphes présentent à cet égard une exception apparente.

On pourra donc réduire les volumes moléculaires inégaux, à des constantes égales (pour les corps, qui appartiennent au même groupe) en les multipliant par n/a:

$$v = \frac{a}{d}; \quad v\frac{n}{a} = \frac{n}{d} = \text{constante.}$$

Nous allons démontrer des cas particuliers de la loi pour des corps en vapeur, des corps liquides et des corps solides ; parmi ces derniers se trouveront les corps isomorphes.

CAS DES CORPS EN VAPEUR.

Etant donnés plusieurs corps $C^pH^qO^r$, appelons s, le point d'ébullition et $T = 273 + s$, la température absolue ; on pourra ainsi former des groupes de corps, auxquels on appliquera la formule:

$$T\frac{n}{a} = \text{constante.}$$

On sait que T, qui exprime en général une température, peut encore être considéré ici comme un volume moléculaire à l'état de vapeur; car à 0° tous ces volumes sont censés être égaux; et quand on suppose deux corps, bouillants p. e. à 100° et à 200°, on en pourra dire:

Les volumes en vapeur à s° sont comme les nombres 373 et 473.

Table C.
Corps avec 10 H (constante T n/a égale).

Noms.	C	H	O	a	n	s	T	T n/a
Ether éthylique	4	10	1	74	15	35	308	62,4
Ether éthylallylique	5	10	1	86	16	64	337	62,7
Propionate éthylique	5	10	2	102	17	100	373	62,2
Carbonate éthylique	5	10	3	118	18	126 [1]	399	60,9
Éther allylique	6	10	1	98	17	86	359	62,3
Propionate allylique	6	10	2	114	18	123	396	62,5
Anhydride propionique	6	10	3	130	19	165	438	64,0
Oxalate allylique	8	10	4	170	22	206	479	62,0

1) Le point d'ébullition du carbonate éthylique $C^5H^{10}O^3$ devrait être plus élevé de quelques degrés; il y a des corps isomères, qui bouillent à 138°.

Tous les corps de la table C ont dix atomes de H; mais il ne suffit pas pour un corps d'avoir 10 atomes d'hydrogène pour obtenir une place dans la table.

Cela ne pourrait être aucunément le cas pour les isomères, dont les points d'ébullition seraient différents; on sait que la composition $C^4H^{10}O$ appartient à des corps différents, à l'éther, qui bout à 35°, au triméthylcarbinol, qui bout à 83° et à l'alcool butylique, bouillant à 115°; les deux derniers corps trouveraient leur place dans d'autres tables analogues.

D'autre part il y a beaucoup de corps avec des formules différentes, qui ont la même constante $T\frac{n}{a}$, de la table C.

La table D contient une collection de corps pareils.

Table D.

Corps divers avec la constante $T\,n/a = 62{,}2$.

Noms des corps.	C	H	O	a	n	s	T n/a
Eau	—	2	1	18	3	100	62,2
Acide propionique	3	6	2	74	11	142	61,7
Acide méthyloxyacétique	3	6	3	90	12	198	62 8
Acide isocrotonique	4	6	2	86	12	172	62,1
Toluène	7	8	—	92	15	108	62,1
Anisol	7	8	1	108	16	150	62,6
Pyromucate éthylique	7	8	3	140	18	209	62,0
Benzoate méthylique	8	8	2	136	18	198	62,3
Salicylate méthylique	8	8	3	152	19	223	62,0

Quant au premier corps de cette table, l'eau H^2O, on ne voit pas la cause, qui lui donne une place dans la table.

Les trois corps qui suivent, 3, 6, 2; 3, 6, 3 et 4, 6, 2 ont des formules qui se ressemblent [1]).

1) Je me permettrai quelque fois d'écrire les nombres p, q, r (concrets) sans les lettres C, H et O.

Cette habitude, souvent commode dans l'usage, ne semble pas avoir d'inconvénient; peut-être même pourrait on l'étendre un peu.

Ceci est aussi le cas pour les cinq derniers corps, dont les formules ont chacune 8 atomes d'hydrogène.

La table E contient des corps avec 14 H; la constante T n/a est différente de la constante précédente mais elle est égale pour tous les corps de la table.

Table E.

Corps avec 14 H; constante T n/a = 73,6.

Noms.	C	H	O	a	n	s	Auteurs.	T n/a
Hexane	6	14		86	20	45	Go [1])	73,9
Ether propylique	6	14	1	102	21	85	Ch	73,7
Glycol diéthylique	6	14	2	118	22	123	Wö	73,9
Valérianate éthylique	7	14	2	130	23	143	Li	73,6
Valérianate allylique	8	14	2	142	24	165	Wü	74,0
Aethylacétonecarbonate éthylique	8	14	3	158	25	195	Wö	74,0
Succinate éthylique	8	14	4	174	26	217	Kp	73,2
Diacétate diéthylénique	8	14	5	190	27	248	Wö	74,0
Acétacétate allylique	9	14	3	170	26	206	Wö	73,3
Itaconate éthylique	9	14	4	186	27	227	Ke	72,6

La glycérine, 3,8,3 = 3,5 $(OH)^3$ possède une propriété particulière, qui consiste en ceci: la glycérine, qui bout à 275° (environ) a la constante, T n/a = 83,4; elle peut échanger un, deux, ou trois atomes de OH contre un, deux, ou trois atomes de 2,5,1; il en résulte une espèce de série homologue, dont les termes qui se suivent, diffèrent de

---

Par exemple en employant des formules comme celles-ci: n (2 n + 2)1; (alcools, éthers); 6,5, Cl (Benzine monochlorée).

On pourrait l'employer pour désigner des métamères; 4, 10, 1 deviendrait, selon les cas $(2, 5)^2$ O, (éther); 4, 9, HO; (alcool butylique ou $(1, 3)^3$ 1, 1, 1; (triméthylcarbinol).

1) Go signifie Goriainow; Ch = Chancel; Wö = Wörterbuch Fehling; Li = Linnemann; Wü = Dictionnaire de Würtz; Kp = Kopp; Ke = Kékulé, Lehrbuch.

C^2H^4; on appelle les produits de la substitution, comme l'on sait: les éthylines.

La propriété caractéristique de cette série est celle-ci:

La constante, T n/a, 83,4, est commune aux quatre corps de la série.

En outre, les températures d'ébullition diminuent quand on avance dans la série; on observe le contraire dans les séries homologues ordinaires.

Au lieu de 2,5,1 on peut substituer des atomes de 3,5,1, sans que la constante T n/a ne change; la table suivante contient encore la triallyline.

Table F.

Noms des corps.	C	H	O	a	n	s^0 Observé.	T n/a
Glycérine	3	8	3	92	14	277	83,69
Mono-éthyline	5	12	3	120	20	227	83,33
Diéthyline	7	16	3	148	26	191	81,51
Triéthyline	9	20	3	176	32	185	83,28
Triallyline	12	20	3	212	35	232	83,37

Il y a beaucoup d'autres corps qui possèdent la même propriété; c'est-à-dire, que des groupements atomiques tels que CH^3, C^2H^5, C^3H^5, peuvent se substituer à des atomes d'hydrogène, sans altérer la constante T n/a du corps originaire.

Parmi les corps de cette nature se trouvent des glycols, des alcools et des acides.

Quelquefois la constante T n/a du corps originaire n'est pas connue; mais tous les produits de substitution ont la même constante T n/a; nous citerons ici trois corps analogues, premièrement les hydrazines, combinaisons d'un corps, dont l'existence est un peu hypothétique, $= N^2H^4$, secondement l'urée, CON^2H^4, troisièmement la diamine et la triamine de l'éthylène.

En général même cette propriété est commune à tous les corps p, q, r quelconques; non quant à des groupes C^2H^5, ou analogues, mais quand il s'agit de substituer à 1, 2, 3, etc atomes de H, autant d'atomes de chlore.

On observe alors, que le nombre n, qui diminue par la disparition de 1, 2, 3... atomes d'hydrogène, augmente ensuite de 4, 8, 12... unités par l'introduction de 1, 2, 3... atomes de chlore.

Il s'ensuit que le nombre de densité du chlore est = 4.

Le tableau suivant des produits de substitution (par le chlore) du toluène, 7,8, suffira pour la démonstration.

Table G.

Produits de substitution par le chlore, du toluène, C^7H^8.

	C	H	Cl	a	n	Observations. s	T	$T\frac{n}{a}$
1	7	7	1	126,5	18	164	437	62,18
2	7	6	2	161	21	206	479	62,48
3	7	5	3	195,5	24	237	510	62,61
4	7	4	4	230	27	255	528	61,98

Le point d'ébullition du second corps a été observé par Wicke; ceux des trois autres corps sont dûs aux observations de Limpricht.

Le chlore est le premier élément (autre que C, H et O), dont nous avons déterminé le nombre de densité; aussi avons nous employé pour cela un nombre de corps beaucoup plus grand, que ceux des quatre de la table G.

Nous avons encore pu employer la méthode des points d'ébullition à la détermination de quelques autres nombres de densité, tels que:

Br 9; I 14; N 3; S 2; Sn 14

mais depuis nous avons trouvé une méthode plus facile dans l'application de la loi aux dissolutions aqueuses.

Avant d'appliquer la loi aux combinaisons liquides, nous nous arrêterons un moment, pour expliquer les relations entre les différentes constantes T n/a; pour cela il faudra nous occuper des propriétés des séries homologues; la connaissance de ces propriétés rendra plus facile l'application de la loi aux corps liquides.

RAPPORTS DES CONSTANTES T n/a.

Les principales propriétés physiques des séries homologues sont, comme on le sait, les suivantes:

1°. Le point d'ébullition d'un corps déterminé d'une série, est plus élevé que celui du corps qui précède;

2°. Les différences pour deux corps qui se suivent sont inégales;

3°. Il en est de même pour les volumes moléculaires liquides.

Pour appliquer la loi nouvelle aux séries homologues, il serait commode de numéroter les corps, au moyen des nombres naturels, 1, 2, 3, 4 etc.; nous appellerons ces nombres, par rapport aux séries homologues, les rangs des corps, ou les nombres m; et nous appellerons correspondants des corps, ayant le même rang m, pris dans des séries différentes; ces corps ont souvent des propriétés analogues.

Quant aux constantes, T n/a, on peut faire les observations suivantes.

1°. Ces constantes, que nous avons rencontrées ici et qui sont: 62,4, 73,6, 83,0, forment une série; les nombres de cette série paraissent être les mêmes pour tous les corps, tant métalloïdes que métaux et leurs combinaisons.

2°. Quant aux séries homologues les constantes sont différentes, d'un corps à un autre, qui le suit; les constantes croissent en même temps que les rangs m.

3°. Il existe une classe nombreuse de séries homologues, dont les corps correspondants ont les mêmes constantes, par exemple:

éthers n(2n)2, n (2n + 2) 1, n (2n — 2) 4, benzine et homologues, n (2n — 6).

4⁰. La comparaison des constantes de ces quatre séries a fait voir, qu'on peut représenter la série des constantes, T n/a, par la formule:

$$T\,n/a = 27{,}8\sqrt{x}$$

en prenant successivement $x = 1, 2, 3, 4$ etc.

5⁰. Pour les 4 séries, qui précèdent, on a:

$$x = m.$$

Les nombres x semblent dépendre de la propriété, appelée atomicité.

La table suivante, H, donne les points d'ébullition des 16 premiers corps de la série des éthers, n, 2n, 2, calculés par la formule:

$$T = 273 + s = \frac{a}{n}\,27{,}8\sqrt{m}$$

nous y avons ajouté les points d'ébullition observés; parmi des observations quelquefois discordantes nous avons choisi les nombres, qui satisfaisaient à la formule; les noms des observateurs sont de nature à inspirer de la confiance.

Table H.

Points d'ébullition, calculés et observés, des éthers n. 2 n. 2.

m	C	H	O	a	n	s Calculé.	Différences.	s Observé.	Autorités.
1	1	2	2	46	5	— 17,2			
							39		
2	2	4	2	60	8	+ 21,8		33	Kp
							29,2		
3	3	6	2	74	11	51,0		53	Pi
							25,6		
4	4	8	2	88	14	76,6		77	Li
							23,4		
5	5	10	2	102	17	100		100	Pu
							22,0		
6	6	12	2	116	20	122,0		122	Li
							20,7		
7	7	14	2	130	23	142,7		143	Li
							19,8		
8	8	16	2	144	26	162,5		162	Fe
							19,0		
9	9	18	2	158	29	181,5		176	Wö
							18.1		
10	10	20	2	172	32	199,6		200	Sch
							17,4		
11	11	22	2	186	35	217,0		217	Ca
							16,9		
12	12	24	2	200	38	233,9		—	—
							16,4		
13	13	26	2	214	41	250,3		250	Zi
							15,8		
14	14	28	2	228	44	266,1		269	Zi
							15,4		
15	15	30	2	242	47	281,5		—	—
							15,2		
16	16	32	2	256	50	296,7		298	Zi

Kp signifie Kopp; Pi = Pierre; Li = Linnemann; Pu = Puchot; Fe = Fehlung; Wö = Wörterbuch (dictionnaire) Fehling; Sch = Schorlemmer; Ca = Cahours; Zi = Zincke.

Quand on calcule par la formule:

$$s = -273 + 27{,}8 \frac{a}{n} \sqrt{x}$$

le point d'ébullition de l'eau, en prenant $x = 5$, on trouve $s = 100^{\circ}$.

$x = 5$ est indiqué par l'expérience; le nombre précis de 27,8 est basé sur les propriétés de l'eau, H^2O.

$$(273 + 100) . \frac{3}{18} \cdot \frac{1}{\sqrt{5}} = 27{,}801.$$

Voici les constantes T n/a pour les 9 premières valeurs de x.

x	T n/a	x	T n/a	x	T n/a
1	27,80	4	55,60	7	73,56
2	39,32	5	62,17	8	78,63
3	48,15	6	68,10	9	83,41

La constante T n/a des tables C et D correspond à $x = 5$; celle de la table E à $x = 7$; celle des éthylines, table F, à $x = 9$.

L'étude des nombres x forme une partie attrayante de la loi nouvelle; il y là beaucoup d'observations à faire; nos limites ne nous permettent pas d'en dire plus ici.

CAS DES CORPS LIQUIDES.

Soit d_s la densité observée d'un corps au point d'ébullition s, on aura pour le volume

$$v_s = \frac{a}{d_s}$$

et en appliquant la loi à ces volumes nous obtiendrons des constantes $v_s \frac{n}{a}$ analogues aux constantes T n/a.

Au lieu d'écrire $v_s \frac{n}{a}$ nous écrirons k_s, ce qui sera plus commode, même au point de vue typographique.

La table suivante contient trois groupes, chacun de trois corps; les tables C, D et E sont représentées chacune par un groupe.

Table I.

Table.	Noms des corps.	Formule C	Formule H	Formule O	a	n	Volume observé	Observateurs	k_s
C	Ether	4	10	1	74	15	106,1	Kp	21,51
	Propionate éthylique	5	10	2	102	17	128,1	We	21,34
	Carbonate éthylique	5	10	3	118	18	138.8	Kp	21,17
D	Toluène	7	8	—	92	15	119,5	Lo	19,49
	Benzoate méthylique	8	8	2	136	18	136,2	Kp	19,89
	Salicylate méthylique	8	8	3	152	19	152,2	Kp	19,63
E	Ether propylique	6	14	1	102	21	151,6	Za	31,21
	Valerianate éthylique	7	14	2	130	23	173,5	Kp	30,70
	Succinate éthylique	8	14	4	174	26	209,0	Kp	31,23

Kp signifie Kopp; We = Weger; Lo = Longuinine; Za = Zander; Sch = R. Schiff.

Les observations sur les volumes des corps liquides ne sont pas encore assez abondantes, pour pouvoir former des groupes de 8 ou 10 corps.

Quant à des séries homologues p, q, r en général, il nous semblait quelquefois que les constantes k_s pourraient être représentées par la formule

$$k_s = V + (m - 1)\, 4{,}695.$$

La lettre V représenterait la constante k_s du premier corps de la série; pour beaucoup de séries, V aurait la même valeur; V serait quelquefois égal à 3,13 valeur de k_s de l'eau, H^2O. La valeur précise, 4,695 correspond à $\frac{3}{2}$ 3,13.

Pour la série n, 2n, V serait = 4,695; pour un corps quelconque de la série, on aurait

$$k_s = m\,4{,}695 \text{ et } v = m\,21{,}91\ ^{1)}.$$

La dernière formule rappellerait le nombre 22 de M. Kopp; M. R. Schiff a trouvé pour le caprylène, 8,16, $v_s = 177{,}27$ = 8 fois 22,16.

Mais nos limites ne nous permettent pas de continuer ce genre d'observations.

Supposons une série homologue, p, q, r, dans laquelle il y aurait eu substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène, pour tous les corps de la série, il en résulterait une nouvelle série homologue, p, (q — 1) r Cl, dont les corps correspondants à ceux de la série primitive, auraient les mêmes constantes T n/a et k_s.

A défaut d'une pareille série substituée nous présenterons, dans la table suivante, quelques produits de substitution, résultant de l'action du chlore, du brome et de l'iode sur les alcools des acides gras.

Nous réserverons la lettre n = p + q + r pour le nombre de densité des corps, p, q, r, parce qu'ici il s'agit d'une addition d'unités.

Pour des corps, au contraire, qui contiendraient encore d'autres éléments, (chlore, métaux) nous appellerons B le nombre de densité d'un corps composé et aussi celui d'un élément isolé.

---

1) $21{,}91 = \frac{14}{3}\,4{,}695$.

Table J.

Chlorures, Bromures, Iodures de méthyle, d'éthyle, de propyle et d'amyle.

Noms des corps.	C	H	X	a	n	v_s Observé.	Observateurs.	k_s
				m = 2				
Alcool méthylique	**1**	**4**	**O**	**32**	**6**	**42,2**	**Kp**	**7,91**
Bromure méthylique	1	3	Br	95	13	58,2	Pi	7,96
Iodure méthylique	1	3	I	142	18	68,3	Pi	8,66
				m = 3				
Alcool éthylique	2	6	O	46	9	62,0	Kp	12,12
Chlorure "	2	5	Cl	64,5	11	71,2	Pi	12,14
Bromure "	2	5	Br	109	16	78,4	Pi	11,51
Iodure "	2	5	I	156	21	86,1	Pi	11,59
				m = 4				
Alcool propylique	3	8	O	60	12			
Normal						81,3	Za	16,28
Iso						82,7	Za	16,59
Chlorure propylique	3	7	Cl	78,5	14			
Normal						91,6	Za	16,40
Iso						93,8	Za	16,78
Bromure propylique	3	7	Br	123	19			
Normal						97,4	Za	15,03
Iso						99,4	Za	15,36
Iodure propylique	3	7	I	170	24			
Normal						107,2	Za	15,13
Iso						108,7	Za	15,34
				m = 6				
Alcool amylique	5	12	I	88	18	124,4	Kp	25,45
Chlorure "	5	11	Cl	106,5	20	137,0	Kp	25,73
Bromure "	5	11	Br	151	25	149,2	Pi	24,70
Iodure "	5	11	I	198	30	158,8	Kp	24,06

X dans la colonne 4 signifie O, Cl, Br ou I.
Kp signifie Kopp; Pi = Pierre; Za = Zander.

Il y a une grande différence entre la nature des volumes moléculaires liquides et les points d'ébullition des corps en vapeur; car tandis que les points d'ébullition de corps isomères peuvent différer d'un grand nombre de degrés, les volumes liquides des corps isomères diffèrent peu en général, et souvent semblent être tout-à-fait égaux; peut-être obtiendrait-on de bons résultats, en prenant les moyennes d'un certain nombre d'isomères; par exemple pour 4. 10. 1 les moyennes de l'éther, de l'alcool butylique et du triméthylcarbinol.

CAS DES CORPS SOLIDES, Y COMPRIS LES CORPS ISOMORPHES.

Nous ne ferons pas d'observations ici sur la difficulté de trouver des groupes de corps à l'état solide, auxquels on pût appliquer la loi nouvelle; car les observations de M. H. Schiff (de 1858, 59) sur les densités de cristaux, avec 6, 7 et même avec 24 molécules d'eau, semblent ne rien laisser à désirer.

Nous avons rencontré les résultats de M. Schiff dans le »Handwörterbuch der Chemie" de v. Fehling, article »atome" et nous prendrons la liberté de traduire quelques passages de cet article.

»Des corps, qui ont en même temps une composition analogue et une forme cristalline égale, ont souvent à peu de chose près le même volume moléculaire, par exemple": Suivent les exemples, qui forment notre table K.

Nous avons ajouté (dans la table) aux exemples du dictionnaire, les deux colonnes, intitulées B, $\frac{B}{a}$ et k; B est le nombre de densité du cristal, y compris 3 unités pour chaque molécule de H^2O et $k = \frac{B}{d} = v\frac{B}{a}$ est la constante correspondant aux constantes T n/a (vapeurs) et $k_s = v_s\frac{n}{a} = \frac{n}{d}$ (corps liquides).

Table K.

Expériences de M. H. Schiff.

Formules.	a	Nombre de densité B	d Observée.	Volume moléculaire. v	$\frac{B}{a}$	k
a) Aluns avec $12H^2O$						
$(SO^4)^2AlK$	474	57	1,722	275,3	0,1202	33,1
$(SO^4)^2AlNa$	458	56	1,641	279,1	0,1223	34,1
$(SO^4)^2CrK$	499	62	1,845	270,5	0,1243	33,6
$(SO^4)^2AlNH^4$	453	59	1,621	279,8	0,1303	36,4
$(SO^4)^2CrNH^4$	478	64	1,736	275,6	0,1339	36,9
$(SO^4)^2FeNH^4$	482	64	1,712	281,5	0,1328	37,4
b) Sulfates avec $7H^2O$						
SO^4Mg	246	32	1,685	146,0	0,1301	19,0
SO^4Zn	287	38	1,953	147,0	0,1324	19,5
SO^4Ni	281	38	1.931	145,5	0,1352	19,7
SO^4Co	281	38	1.924	146,1	0,1352	19,8
SO^4Fe	278	36	1.884	147,6	0,1295	19,1
c) Sels doubles de la série magnésienne(K^2)avec $6H^2O$						
$(SO^4)^2MgK^2$	402	45	1,995	201,5	0,1116	22,4
$(SO^4)^2ZnK^2$	443	51	2,153	205,8	0,1151	23,7
$(SO^4)^2NiK^2$	437	51	2,123	205,8	0,1167	24,0
$(SO^4)^2CoK^2$	437	51	2,154	202,9	0,1167	23,7
$(SO^4)^2FeK^2$	434	49	2,189	198,3	0,1129	22,4
$(SO^4)^2CdK^2$	490	55	2,438	201,0	0,1123	22,6
$(SO^4)^2CuK^2$	441	51	2,137	206,4	0,1157	23,9
d) Sels doubles de la série magnésienne $(NH^4)^2$ avec $6H^2O$						
$(SO^4)^2Mg(NH^4)^2$	360	49	1,680	214,3	0,1361	29,2
$(SO^4)^2Zn(NH^4)^2$	401	55	1,910	210,1	0,1372	28,8
$(SO^4)^2Ni\ NH^4)^2$	395	55	1,915	206,2	0,1393	28,7
$(SO^4)^2Co(NH^4)^2$	395	55	1,873	210,9	0,1393	29,4
$(SO^4)^2Fe(NH^4)^2$	392	53	1,813	216,2	0,1352	29,2
$(SO^4)^2Cd(NH^4)^2$	448	59	2,073	216,4	0,1317	28,5
$(SO^4)^2Cu(NH^4)^2$	399	55	1,931	206,6	0,1379	28,5

On voit clairement que, si les volumes moléculaires s à peu près égaux, les corps de la table K doivent c propriété uniquement à la circonstance, un peu fortuite, le rapport $\frac{B}{a}$ est à peu près égal pour chaque catégc des corps inscrits; quand on admire l'égalité entre el des constantes $v = \frac{a}{d}$, on voit que les constantes $\frac{B}{d}$ s égales, elles aussi.

L'auteur de l'article du dictionnaire continue ensuite:

„Les exemples, qui précèdent, montrent cependant, qu'i égalité parfaite des volumes moléculaires n'a pas lieu est surtout assez surprenant et Schiff a déjà appelé l'att tion là-dessus, que les combinaisons de l'ammonium ont volume un peu plus grand que les combinaisons analog du potassium."

Par suite de cette remarque nous avons séparé dans n table K les deux espèces de combinaisons, qui se trou confondues dans le dictionnaire.

Nous donnons encore une fois la parole à l'auteur de l'arti

„D'ailleurs, cette règle, que des substances isomorphes sèdent des volumes moléculaires égaux, n'est pas confir dans tous les cas; p. e. les corps KCl et NaCl ont bien isomorphie parfaite et une constitution analogue; cepen leurs volumes moléculaires sont essentiellement différen

Noms des corps.	a	d	v
KCl	74,5	1,945	38,7
NaCl	58,5	2,148	27,2

Ici nous fermons le Dictionnaire.

On voit par cette petite table, que NaCl possède un p spécifique plus grand que KCl, quoique B pour Na $= 4$ et pour $K = 5$.

Au reste cette espèce d'anomalie est très fréquente; nous rappellerons ici que le sodium métallique pèse 0,97 et le potassium seulement 0,87.

Quand on veut appliquer la loi nouvelle à des combinaisons solides (différentes, mais de constitution analogue), il faut une certaine égalité dans les conditions.

Le rôle des molécules de H^2O, dans les cristaux de SCHIFF, semble être celui d'égaliser les conditions.

La même chose arrive dans les solutions aqueuses; la table suivante L donne les densités à 18° de quelques dissolutions avec 200 H^2O, dues à M. THOMSEN.

Table L.

Dissolutions avec 200 H^2O.

Expériences de THOMSEN.

	Formules.	a	Densité observée d	Différences des densités.	B
1	HCl	36,5	1,0052		5
2	NO^3H	63	1,0094	42	7
3	NaCl	58,5	1,0118	24	8
4	KCl	74.5	1.0136	18	9
5	$NaNO^3$	85	1,0160	24	10
6	KNO^3	101	1,0173	13	11

On voit que les poids spécifiques s'élèvent en même temps que les nombres B.

Au premier abord on pourrait attribuer l'augmentation de d aux poids atomiques a, qui de leur côté augmentent aussi.

Cependant cela est nettement contredit par les exemples 2 et 3, NO^3H et NaCl.

Quand on observe les différences de d, on voit, que la différence moyenne pour une unité de B est environ

= 0,0020; les deux premiers corps HCl et NO^3H diffèrent de deux unités; aussi la différence des densités est-elle double.

Les nombres de densité des éléments, croissent avec les poids atomiques, mais ils ne sont aucunément proportionnels à ces poids; on voit cela quand on compare les éléments, qui ont le même B; la table suivante M en fournit des exemples; on a pu voir la même chose dans notre table B.

Table M.

Eléments, qui ont le même nombre de densité B.

Noms des corps.	a	B	Noms des corps.	a	B
Li	7	2	Cr	52	9
S	32	2	Mn	55	9
			Fe	56	9
F	19	4	Br	80	9
Na	23	4			
Al	27	4	Ni	59	11
Si	28	4	Cu	63	11
Cl	35,5	4	Zn	65	11

On voit, que Cr, Mn et Fe, qui ont le même B, peuvent se remplacer dans les aluns, sans que ni la forme des cristaux, ni les poids spécifiques ne changent.

Quant à Al, B est = 4;

$Fe^2 - Al^2$ est = 18 — 8 = 10, comme $I^2 - Br^2 = Br^2 - Cl^2$

Quand on forme des dissolutions de sels homonymes, de Cr, Mn ou Fe, on trouve des densités égales, quand les nombres de molécules de H^2O sont égaux; — cela arrive naturellement aussi avec les sels homonymes de Ni, Cu, Zn; p. e. des sels RSO^4; RN^2O^6, etc.

Schéveningue, près de La Haye.
mai 1884.

Sur le dosage de l'urée.

PAR J. F. EIJKMAN.

Bien qu'il existe, pour le dosage de l'urée, plusieurs méthodes qui tendent à réunir l'exactitude, la simplicité et la rapidité, on publie cependant de temps à autres des modifications à ce sujet, ce qui démontre assez, que les méthodes connues sont encore loin d'être parfaites.

Celles qui sont le plus fréquemment employées dans l'analyse des urines, sont: le titrage avec l'azotate mercurique (LIEBIG, PFLÜGER) et le dosage de l'azote au moyen d'un hypobromite alcalin (HÜFNER, KNOP, e. a.). La méthode de LIEBIG modifiée par PFLÜGER a le défaut de coûter beaucoup de temps et d'être très incommode; elle exige plusieurs liqueurs titrées et ne donne, qu'entre des mains habiles, des résultats sur lesquels on peut se fier. Le dosage par les hypobromites alcalins, dans toutes ses modifications, exige des appareils particuliers et ne donne jamais la quantité théorique d'azote. Le déficit toujours variable s'élève dans les meilleurs cas à environ 7% [1]). S'il faut analyser rapidement un grand nombre d'urines, les appareils recommandés sont peu pratiques.

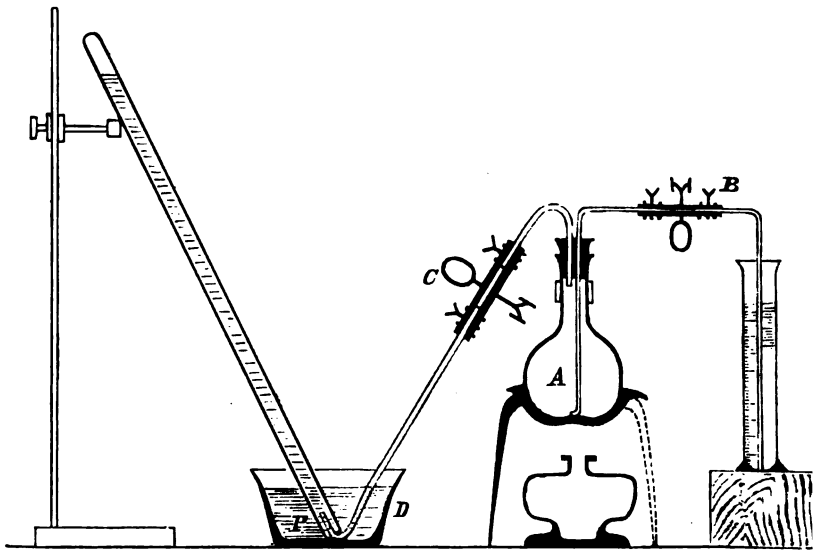
---

1) LEUBE u. SALKOWSKI, die Lehre vom Harn. WÜNTZ, Dict. de chimie III 596.

La méthode la plus récente est celle de M. HAMBURGER [1]). Il me semble qu'elle est encore peu commode et a le grand défaut d'exiger trois liqueurs titrées, qui ne se laissent pas conserver sans varier de titre.

Voilà pourquoi je propose une modification du dosage par les hypobromites alcalins; par elle on peut se dispenser de pesages, de liqueurs titrées et d'appareils compliqués, et de plus on peut obtenir en peu de temps un résultat assez satisfaisant pour les besoins ordinaires.

L'appareil, que j'ai également employé pour doser l'éther nitreux dans l'éther nitrique alcoolisé [2]), ainsi que pour le dosage de l'ammoniaque, est représenté par la figure ci-jointe.



Le ballon A d'une capacité d'environ 200 cc. est fermé par un bouchon de caoutchouc percé de deux trous, et fixé par un fil de cuivre. Le tube B d'un diamètre intérieur d'environ 2 m.m. descend jusqu'au fond du ballon, où il

1) Ce Recueil II. p.

2) New Remedies. May 1882. 140. Pharmac. Weekblad v. Nederland, Juli 1879.

est recourbé à angle droit. Les deux parties des tubes B et C sont jointes entr'elles par des tubes en caoutchouc épais, fortement serrés par du fil métallique. D est une cuvette à mercure. L'éprouvette pour recueillir et mesurer le gaz a une longueur d'environ 4—7 dcm. et ne porte la division que jusqu'à 50 cc.

Lorsqu'on veut se servir de l'appareil on commence par chauffer le ballon A, B étant ouvert, jusqu'à ce qu'une quantité suffisante d'air ait été expulsée; puis en laissant refroidir le ballon, on y fait entrer de l'eau par B. On ferme alors B, au moyen d'une pince à ressort, on ouvre C et on fait bouillir l'eau jusqu'à ce que tout l'air soit expulsé par P, qui est placé sous le mercure. Après cela on rouvre B et on ferme C, en continuant à chauffer le ballon jusqu'à ce que toute l'eau soit sortie par B. Alors on enlève la lampe; l'eau remonte dans le tube B et lorsqu'elle est arrivée à la pince, on ferme celle-ci. De cette façon l'appareil est prêt pour toute une série d'analyses.

En premier lieu on y fait entrer par B 50 cc. d'hypobromite alcalin, en prenant soin qu'il ne rentre pas d'air en même temps; puis on y introduit de la même façon le liquide qui doit fournir l'azote (10 cc. d'une solution d'urée d'environ $\frac{1}{2}$ % ou une solution d'ammoniaque de $\frac{1}{8}$ %), ensuite 10—15 cc. d'une lessive de soude et enfin quelques centimètres cubes d'eau pour rincer le tube. Alors on chauffe le ballon jusqu'à ce que le tube de caoutchouc C commence à se gonfler, on ouvre ensuite la pince en C et on recueille le gaz qui se dégage. On chauffe jusqu'à ce qu'environ 5 cc. d'eau aient passé par distillation dans l'éprouvette divisée, après quoi on ouvre B et on ferme C. On fait sortir le liquide de la façon décrite plus haut et l'appareil est prêt pour un second dosage. Toute l'opération ne dure que dix minutes.

L'éprouvette divisée, sans être séchée, est remplie de mercure à 5 cc. près; on achève de la remplir avec une lessive de soude, après y avoir introduit 0,2—0,3 gr. d'acide pyrogallique. L'azote étant recueilli, on agite l'éprouvette pour

l'absorption de l'oxygène et on mesure ensuite le volume de l'azote sur l'eau de la façon ordinaire, en notant en même temps la température et la pression barométrique.

Pour démontrer que cet appareil peut servir aux dosages en question, j'ai fait les expériences suivantes.

En premier lieu j'ai déterminé la quantité de gaz, qui se dégage quand on chauffe un mélange de 50 cc. d'hypobromite alcalin, 10 cc. de lessive de soude, et 20 cc. d'eau. Même après que la moitié du liquide fut distillée, je n'ai pu recueillir que 2—3 cc. de gaz, qui après traitement avec une solution alcaline d'acide pyrogallique diminuaient jusqu'à quelques dixièmes d'un centimètre cube, et se composaient par conséquent d'oxygène pour la majeure partie.

J'ai répété l'expérience et j'ai recueilli en les réunissant les gaz de deux ou trois expériences. Deux expériences donnèrent ensemble 1,04 cc. à 6° et sous une pression de 758 mm.; moyenne 0,52 cc. d'Az. En employant une autre solution d'hypobromite alcalin (B) j'obtins en deux expériences 1.12 cc. à 5°,5 et 762 mm. moyenne 0,59 cc.; avec une troisième solution (E) 0,48 cc. comme moyenne de trois expériences.

Cette quantité d'azote étant beaucoup plus faible que celle que peut dissoudre un volume d'eau de 80 cc. environ, je présumais que la solubilité de l'azote dans les lessives serait plus faible que celle dans l'eau. Pour m'en assurer j'ai déterminé cette solubilité et j'ai trouvé:

pour 100 c.c. d'eau	1.49	c.c. à 6°,5	et 763	m.m.,	moyenne	de 2		
„ „ de lessive de soude	0.49	„	„	„	„	„		
„ „ de sol. alc. de brome (B)	0.65	„	„	„	„	„		
„ „ „ „ (E)	0.48	„	„	„	„	„		

A l'aide de ces données on peut calculer la quantité d'azote que peut dissoudre un mélange de 50 cc. de solution alcaline de brome (E), 10 cc. de lessive de soude et 20 cc. d'eau. On trouve 0,6 cc.

J'ai admis une faute de 0,5 cc., causée par l'azote du

mélange et dans chaque analyse j'ai soustrait ce volume de celui du total de l'azote dégagé.

On trouve la richesse en azote du liquide analysé par la formule:

$$0{,}00125658 \frac{273\,(H - e)}{(273 + t)\,760} \times \frac{V - 0{,}5}{v} \times 100$$

V = volume d'azote en cc.

v = nombre de cc. du liquide analysé.

t = température du gaz.

H = pression réduite, exprimée en millimètres.

e = tension de la vapeur d'eau en millimètres de mercure.

Le calcul se fait d'une manière plus simple, quand on se sert de tables [1]) indiquant le poids d'un centimètre cube d'azote à différentes températures et sous différentes pressions, selon la formule:

$$\frac{a}{10} \cdot \frac{V - 0{,}5}{v}$$

a = poids d'un centimètre cube d'azote en milligrammes.

Pour apprendre à connaître l'influence de la richesse en brome et en soude de l'hypobromite alcalin, j'ai fait quelques analyses avec des solutions de richesses différentes.

A	contenait	7 c.c.	de	brome	sur	un	litre	de	lessive	de	soude	de	6 %
B	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	8 %
C	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	12 %
D	„	14 c.c.	„	„	„	„	„	„	„	„	„	„	6 %

J'ai employé pour ces déterminations, de l'urée pas tout à fait sèche, qui perdit 5,8 % d'eau quand on le fit sécher à 120°. Un gramme de cette urée = 0,942 gr. d'urée sèche fut dissous en 100 cc. d'eau.

---

1) p. e. KOHLMANN und FRERICHS, Rechentafeln, z. quant. chem. Analyse.

	Solution d'urée.	Azote humide diminué de 0,5 cc.	Urée trouvée en 100 c.c.	F
avec l'hypobromite A	10 c.c. donnèrent	35,6 — 0,5 = 35,1 c.c. à 10° et 762 m.m.	0.9031 gr.	4
	" "	35,4 — 0,5 = 34.9 " " " "	0.8980 "	
	" "	35,4 — 0,5 = 34,9 " " " "	0.8980 "	
	" "	36,2 — 0,5 = 35,7 " " " "	0,9025 "	
avec B	10 c.c. donnèrent	36,2 — 0,5 = 35,7 c.c. à 14° et 762 m.m.	0,9025 gr.	4
	5 " "	18,1 — 0,5 = 17,6 " " " "	0,8899 "	
avec C	10 c.c. donnèrent	36,3 — 0,5 = 35,8 c.c. à 14° et 762 m.m.	0,9050 gr.	4
	" "	36,2 — 0,5 = 35,7 " " " "	0,9025 "	
	" "	35,7 — 0,5 = 35,2 " " " "	0,8889 "	
	5 " "	36,2 — 0,5 = 35,7 " " " "	0,9025 "	
avec D	10 c.c. donnèrent	35,8 — 0,5 = 35,3 c.c. à 14° et 762 m.m.	0,8914 gr.	8
	5 " "	18,2 — 0,5 — 17,7 " " " "	0,8948 "	

Une urine matinale, qui mêlée à de l'acide azotique laissa déposer du jour au lendemain environ la moitié de son volume d'azotate d'urée, fut mélangée avec son volume quadruple d'eau.

	Urine diluée.	Azote humide diminué de 0,5 c.c.	Urée en 100 c.c. d'urine.
avec A	10c.c. donnèrent	34,0 — 0,5 = 33,5 c.c. à 12° et 760 m.m.	4,223 gr.
	" "	34,2 — 0,5 = 33,7 " " " "	
	" "	34,1 — 0,5 = 33,6 " " " "	
	5 " "	17,4 — 0,5 = 16,9 " " " "	
avec B	5c.c. donnèrent	17,6 — 0,5 = 17,1 c.c. à 16° et 758m.m.	4,261 "
avec C	10 c.c. donnèrent	34,3 — 0,5 = 33,8 c.c. à 12° et 760m.m.	4,261 "
	" "	34,2 — 0,5 = 33,7 " " " "	
avec D	10 c.c. donnèrent	33,6 — 0,5 = 33,1 c.c. à 12° et 760m.m.	4,120 "
	5 " "	17,5 — 0,5 = 17,0 " " " "	

Une seconde urine fut diluée comme la précédente.

avec C	10c.c. donnèrent	17,5 — 0,5 = 17,0 c.c. à 16° et 758m.m.	2,125 "
	" "	17,6 — 0,5 = 17,1 " " " "	
	" "	17,45 — 0,5 = 16,95 " " " "	
	" "	17,65 — 0,5 = 17,15 " " " "	

Une troisième urine fut diluée comme les autres.

	Urine diluée.	Azote humide diminué de 0,5 c.c.	Urée en 100 c.c. d'urine.
avec C	10c.c. donnèrent	22,00—0,5=21,50c.c. à 12°et 760m.m.	2,71 gr.
	„ „	22,20—0,5=21,70 „ „ „ „	

Ces analyses démontrent que la composition de l'hypobromite alcalin a peu d'influence sur le résultat. Une forte richesse en brome et une faible en soude sont peut-être moins favorables. Les dosages par les mêmes solutions de brome s'accordent suffisamment entr'eux.

Pour les dosages suivants j'ai employé une solution E contenant 150 gr. de soude et 5 cc. (15 gr.) de brome par litre.

La même urée que dans les expériences qui précèdent, fut employée dans celles qui suivent; 0,4905 gr. du corps séché à 100° furent dissous en 100 cc. d'eau.

Solution d'urée.		Azote humide diminué de 0,5 c.c.					Urée trouvée en 100 c.c.	Perte.
8 c.c.	fournirent	15,3 — 0,5 = 14,8	c.c à	14°	et 762	m m.	0,4677 gr.	4,6 %
„	„	15,6 — 0,5 = 15,1	„	17°	„	„	0,4706 „	4,0 „
„	„	15,6 — 0,5 = 15,1	„	„	„	„	0,4706 „	4,0 „
10 c.c.	„	18,6 — 0,5 = 18,1	„	12°	„	„	0,4616 „	5,6 „
„	„	18,7 — 0,5 = 18,2	„	„	„	„	0,4642 „	5,3 „
„	„	18,7 — 0,5 = 18,2	„	„	„	„	0,4642 „	5,3 „
13 c.c.	„	24,8 — 0,5 = 24,3	„	17°	761	„	0,4655 „	5,1 „
„	„	25,0 — 0,5 = 24,5	„	„	„	„	0,4693 „	4,3 „
„	„	24.8 — 0,5 = 24,3	„	„	„	„	0,4655 „	5,1 „
20 c.c.	„	38,0 — 0,5 = 37,5	„	„	„	„	0,4669 „	4,7 „
„	„	37,8 — 0,5 = 37,3	„	12°	753	„	0,4700 „	4,7 „

D'une solution de 0,4611 gr. d'urée séchée à 120°.

10 c.c.	fournirent	18,3 — 0,5 = 17,8	c.c. à	13°	et 752	m.m.	0,4450 gr.	3,8 %
„	„	18,4 — 0,5 = 17,9	„	14°	„	„	0,4465 „	
15 c.c.	„	27,05—0,5 = 26,55	„	„	„	„	0,4414 „	
„	„	27,2 — 0,5 = 26,7	„	15°	„	„	0,4421 „	
20 c.c.	„	35,6 — 0,5 = 35,1	„	„	766	„	0,4440 „	
„	„	35,5 — 0,5 = 35.1	„	16°	„	„	0,4420 „	

1,1823 gr. d'urée séchée à 120° furent dissous dans 200 cc. d'eau; 100 cc. de la solution en contiennent donc 0,59115 gr.

Solution d'urée.	Azote humide diminué de 0,5 c.c.	Urée trouvée en 100 c.c.	Pert
8 c.c. fournirent	18,1 — 0,5 = 17,6 c.c. à 9° et 754 m.m.	0,5625 gr.	4,8
10 „ „	22,7 — 0,5 = 22,2 „ „ „ „	0,5676 „	4,0
„ „ „	22,75—0,5 = 22,25„ „ „ „	0,5689 „	3,7
20 „ [1]) „	44,8 — 0,5 = 44,3 „ 15° 768 „	0,5619 „	4,9
„ „ „	44,9 — 0,5 = 44,4 „ „ „ „	0,5631 „	4,7

Un autre échantillon d'urée séchée dans un exsiccateur où elle perdit 3,25 % d'eau donna les résultats suivants:

A. 0,6663 gr. dissous dans 100 cc. d'eau.

10 c.c. fournirent	24,65 — 0,5 = 24,15 c.c. à 8°,5 et 761 m.m.	0,6242 gr.	6,1
„ „	24,8 — 0,5 = 24,3 „ „ „ „	0,6285 „	5,6
„ „	24,75 — 0,5 = 24,25 „ „ „ „	0,6272 „	5,8

B. 1,9302 gr. dissous dans 300 cc. d'eau; 100 cc. de la solution contenaient donc 0,6434.

10 c.c. fournirent	23,9 — 0,5 = 23,4 c.c. à 7,°5 et 750 m.m.	0,5990 gr.	6,9
„ „ „	23,95—0,5 = 23,45 „ „ „ „	0,6003 „	6,7
6 „ „	14.6 — 0,5 = 14,1 „ „ „ „	0,5990 „	6,9
„ „ „	14,65—0,5 = 14,15 „ „ „ „	0,6003 „	6,7

La perte fut donc plus grande, d'environ 1—2 %, dans les deux dernières séries d'analyses A et B que dans les précédentes. Elle s'explique en ce que l'urée n'était pas entièrement desséchée, car elle perdait encore 5,2 % d'eau à 120° et si l'on porte cette perte en ligne de compte, la perte d'urée ne s'élève qu'à 3,6—4,9 %.

J'ai analysé encore une urine diluée avec son volume quadruple d'eau et ensuite la même urine diluée, mélangée avec un volume de la solution d'urée A égal au sien, afin d'apprendre l'influence des autres composants de l'urine sur le résultat.

Urine diluée.	Azote humide diminué de 0,5 c.c.	Urée trouvée en 100 c.c.	Moyen
10c.c. donnèrent	22,45 — 0,5 = 21,95c.c. à 6°,5 et 748 m.m.	0,5628 gr.	0.56
„ „ „	22,3 — 0,5 = 21,8 „ „ „ „	0,5589 „	

1) Dans ce cas 50 cc. de la solution de brome ne suffisaient pas; j'ai dû en prendre 70 cc.

Mélangée avec A.

	Azote humide diminué de 0,5 c.c.	Urée trouvée en 100 c.c.	Moyenne.
10 c.c. donnèrent	23,8 — 0,5 = 23,3 c.c. à 6°,5 et 748 m.m.	0,5974 gr.	0,5942
„ „ „	23,55 — 0,5 = 23,05 „ „ 6°,5 „ 748 „	0,5910 „	

Le calcul donne (0,6267 + 0,5608) : 2 = 0,5937 gr.

Les corps suivants: alloxane, acide urique, oxamide, asparagine, acide aspartique, succinamide, créatine, créatinine, alloxantine, xanthine, sarcine, acide cyanurique, dégagent de l'azote quand on les chauffe avec l'hypobromite alcalin. Un dégagement très faible, à peine perceptible fut observé avec la tyrosine, la succinamide, l'allantoïne, la leucine, l'acide hippurique. Le dernier corps fournit l'odeur d'une carbylamine et sépara un produit brun. La benzamide se comporta de la même façon. L'aniline, l'orthotoluidine, la paratoluidine, la pyridine, la quinoléine, la berberine, la quinine, l'éthyl- et la diméthylaniline ne dégagèrent point d'azote, mais le chlorhydrate de la phénylhydrazine en dégagea beaucoup.

J'ai dosé l'azote dégagé avec 3 de ces corps.

0,2496 gr. d'acide urique furent dissous dans 100 cc. d'eau.

Solution d'acide urique.	Azote humide diminué de 0,5 c.c.	Azote en 100 c.c. trouvé.	Azote en 100 c.c. calculé.
20 c.c. fournirent	9,1 — 0,5 = 8,6 c.c. à 9° et 755 m.m.	0,0523	0,0832
„ „ „	9,3 — 0,5 = 8,8 „ „ 9° „ 755 „		

0,2703 gr. de créatine furent dissous dans 50 cc. d'eau.

Solution de créatine.	Azote humide diminué de 0,5 c.c.	Azote en 100 c.c. trouvé.	Azote en 100 c.c. calculé.
20 c.c. fournirent	17,8 — 0,5 = 17,3 c.c. à 9° et 755 m.m.	0,0517	0,1524
„ „ „	17,9 — 0,5 = 17,4 „ „ 9° „ 755 „		

0,7484 gr. de chlorhydrate de phénylhydrazine [1]) furent dissous dans 100 cc. d'eau.

---

1) Le réactif de NESSLER fournit avec ce corps un dégagement d'azote et en même temps une forte réduction et séparation de mercure.

Solution.	Azote humide diminué de 0,5 c.c.	Azote en 100 c.c. trouvé.	Azote en 100 c.c. calculé.
10 c.c. fournirent	7,3 — 0,5 = 6,8 c.c. à 8° et 755 m.m.	0,0818	0,1452
20 „ „	14,2 — 0,5 = 13,7 „ à 8° „ 755 „		

Avec l'acide urique[1]) j'obtins environ 63 % ou à peu près $^2/_3$ de l'azote; avec la créatine environ 68 % c. à d. à peu près $^2/_3$ et avec la phénylhydrazine[2]) environ 56 %, c. à d. $^1/_2$ de l'azote.

J'ajoute quelques expériences de dosage d'ammoniaque pour prouver que l'appareil peut aussi servir dans ce cas.

J'ai employé une solution de chlorure d'ammonium séché à 120° qui contenait 0,4825 gr. dans 100 cc.

Solotion de AzH4Cl.	Azote humide diminué de 0,5 cc.	AzH4Cl trouvé en 100 c.c.	Perte.
10 c.c. donnèrent	11,2 — 0,5 = 10,7 c.c. à 8° et 754 m.m.	0,4768 gr.	1,2 %
„ „	11,15 — 0,5 = 10,65 „ „ „ „	0,4764 „	
„ „	11.3 — 0,5 = 10,8 „ 12° „ „	0,4769 „	
20 c.c. „	22,12 — 0,5 = 21,62 „ „ „ „	0,4774 „	
„ „	22,05 — 0,5 = 21,55 „ „ „ „	0,4758 „	

Une autre solution de AzH_4Cl contenant 1,034 par 100 cc. fournit les résultats suivants:

Solution.	Azote humide diminué de 0,5 c.c.	AzH4Cl trouvé en 100 c.c.	Perte.
10 c.c. donnèrent	23,35 — 0,5 = 22,85 c.c. à 14° et 772 m.m.	1,0244 gr.	1 %
„ „	23,25 — 0,5 = 22,75 „ „ „ „	1,0199 „	
„ „	23,4 — 0,5 = 22,9 „ „ „ „	1,0266 „	
„ „	23,0 — 0,5 = 22.5 „ 7°,5 et 757 „	1,0218 „	0,8 %
„ „	23,2 — 0,5 = 22,7 „ „ „ „	1,0309 „	

Les chiffres obtenus ne laissent rien à désirer. On calcule la richesse en ammoniaque de la solution analysée par la formule:

---

1) MAGNIER DE LA SOURCE obtint environ la moitié de l'azote de l'acide urique en opérant à froid.

2) Ce corps, préparé par M. TERASHIMA, était faiblement coloré en rouge et ne se dissolvait pas entièrement dans l'eau.

$$\frac{V-0,5}{v} \times \frac{a}{10} \times \frac{17}{14} = \frac{V-0,5}{v} \times 0,12143\,a.$$

Dans les analyses d'urine (contenant 2—4 % d'urée) diluée d'eau jusqu'à ce qu'elle occupe le volume quintuple, on recueillera environ 15—30 cc. d'azote. Si le volume de l'azote dégagé en diffère beaucoup, on fait le dosage avec un autre volume d'urine ou bien on change la dilution.

Puisque en moyenne on a une perte de 4—5 % de l'urée, il faut apporter une correction au résultat et on peut se servir alors de la formule suivante pour calculer la richesse en urée d'un litre d'urine non diluée.

$$\frac{V-0,5}{v} \times 1000ab \times \frac{30}{14} \times \frac{100}{100-4,44} \text{ ou } \frac{V-0,5}{v} \times 2243a \times b.$$

V = nombre de cc. d'Az trouvé.
v = nombre de cc. de l'urine diluée qu'on a analysé.
a = poids d'un cc. d'Az en milligr. à t° et H (table).
b = dilution de l'urine.

Lorsque b = 5 on se sert de la formule $\frac{V-0,5}{v} \times 11215\,a.$

Je crois que les avantages [1]) de ma méthode sont:

1°. L'usage d'un appareil, qu'il est facile de construire, et qui peut servir à beaucoup d'autres dosages p. e. de AzO_3H, AzO_2H, $C_2H_5.O.AzO$ et de AzH_3.

2°. L'absence de pesées et de liqueurs titrées.

3°. La rapidité, qui permet d'analyser une série d'urines en quelques heures.

4°. L'exactitude et la simplicité du calcul.

Quant au quatrième point, il ne faut pas oublier que

---

1) Comme désavantages on pourrait indiquer l'emploi du mercure et de la lessive de soude. On pourrait peut-être se servir au lieu du mercure d'une lessive très faible p. e. de 1—2 % de soude, contenant 0,5—1 % d'acide pyrogallique. Du reste en plaçant tout près de soi une capsule avec de l'acide sulfurique très faible (de 2—3 %) dans lequel on se lave les mains quand elles sont souillées par l'acide pyrogallique, l'emploi de la lessive ne cause pas beaucoup d'embarras.

l'acide urique, la créatine, etc., qui se trouvent dans l'urine dégagent aussi de l'azote et que par conséquent la richesse en urée, calculée selon la formule ci-dessus indiquée sera trop forte. On pourrait encore corriger le résultat en dosant séparément l'acide urique et la créatine, mais pour les besoins ordinaires de la clinique la méthode toute simple me paraît suffisante.

Tokio, janvier 1884.

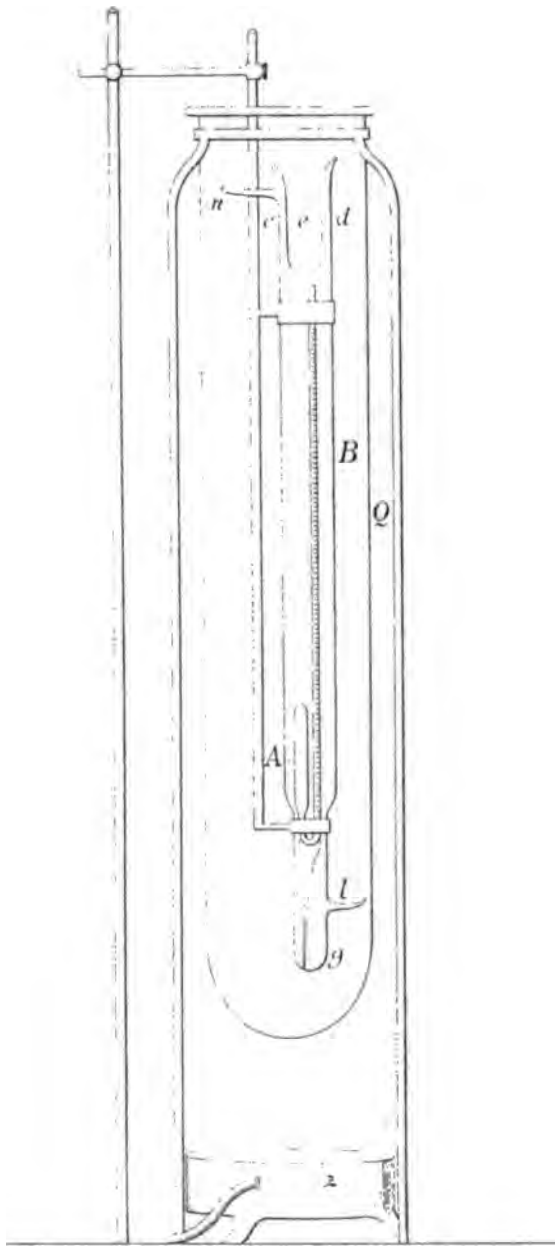
AVIS.

M. J. A. GROSHANS, m'a remis un certain nombre d'exemplaires de son mémoire, inséré page 310, que je m'empresserai d'envoyer gratis et franco, à toute personne ou institution, qui exprimera le désir de le recevoir. Il suffira également de s'adresser à un libraire.

De la même façon on pourra se procurer un exemplaire du mémoire précédent de l'auteur, qui se trouve tome III, page 105, et est intitulé: „Sur les corps isomorphes par rapport à la loi nouvelle".

A. W. SIJTHOFF,
Éditeur.

FERRE LIBRARY
UNIVERSITY
CALIFORNIA



Ozonomètre à effluve.

Sur un ozonomètre à effluve et sur la vitesse de décomposition de l'ozone.

PAR E. MULDER.

PREMIÈRE PARTIE [1]).

L'appareil portant le nom qu'on vient de lire peut aussi bien servir à faire des observations scientifiques, qu'à l'enseignement. Le but qu'il doit remplir est de pouvoir suivre quantitativement la transformation de l'oxygène ordinaire en ozone, et réciproquement. Le principe sur lequel il repose est: qu'un thermomètre à air se trouvant dans un tube en verre fermé y fonctionne par conséquent comme manomètre, tandis que ce tube est disposé de manière à pouvoir y transformer partiellement par l'effluve, l'oxygène en ozone. Tant que la température ne change pas dans les différentes parties de l'appareil, la hauteur du liquide dans le manomètre ne varie pas, même si la température était modifiée [2]); au contraire le liquide dans le manomètre changera de position par la transformation d'oxygène en ozone ou de celui-ci en oxygène, à cause du changement de pression. Si l'on laisse

---

1) Voyez: Verslagen en Mededeelingen der K. Akad. v. Wetenschappen, 2de Reeks, Deel XIX p. 194 (1883).

2) Toujours en admettant que le tube et le manomètre soient faits de la même matière, et en ne tenant pas compte du changement de p. s. du liquide du manomètre.

passer l'effluve électrique, le liquide dans le manomètre monte, comme conséquence d'une diminution de pression à l'extérieur. Pour pouvoir mieux juger de l'appareil nous communiquerons provisoirement quelques expériences, qui nous ont conduits à adopter la disposition actuelle.

Essais provisoires. Le manomètre contenait de l'eau, et par conséquent l'oxygène ozonisé n'était pas sec. Dans l'appareil se trouvait un petit tube rempli d'eau, destiné à saturer d'humidité le gaz. Comme contrôle un second tube avait été monté de la même façon, mais rempli d'air. Après quelques mois le manomètre avait considérablement changé, de sorte qu'on était porté à croire qu'une certaine quantité d'eau du manomètre avait été déplacée. Pendant ces essais provisoires le tube n'était pas encore pourvu d'un appareil à effluve, de sorte qu'on était obligé de le remplir d'oxygène ozonisé, et ainsi une monture assez compliquée était nécessaire. A une extrémité le tube (grand) était soudé à un autre en verre et à robinet, qui communiquait avec un réservoir à gaz, tandis que l'autre extrémité était reliée à une pièce en T, pourvue de deux robinets en verre. L'air était alors expulsé par un courant d'oxygène ozonisé en majeure partie, qui passait après par un appareil d'absorption contenant une solution d'acide arsénieux (pour doser la quantité d'ozone), et finalement le grand tube était soudé à ses extrémités.

Le manomètre. Le thermomètre à air, qui devait servir plus tard comme manomètre, fut rempli d'abord avec de l'acide sulfurique ordinaire, mais le mouvement était extrêmement lent. On prit alors $^1/_8$ d'eau sur 1 vol. d'acide sulfurique, et avec ce liquide la vitesse de mouvement fut très satisfaisante.

Le thermomètre à air a un réservoir d'air relativement grand, et est muni de deux chambres, pour des raisons faciles à comprendre; l'extrémité de la chambre supérieure est effilée en tube capillaire. Le réservoir du thermomètre a un diamètre relativement grand pour augmenter la vitesse du

mouvement. La division est faite en millimètres. Pour le calibrer on a noté la hauteur du liquide à différentes températures, tandis que le thermomètre était plongé dans un bain d'eau en même temps qu'un thermomètre à mercure. L'opération se faisait aussi vite que possible et fut répétée comme contrôle.

Ozonomètre à effluve. Les essais provisoires me donnèrent bientôt l'idée de munir l'ozonomètre d'un appareil à effluve. Dans la figure ci-jointe on trouvera toutes les parties de l'appareil représentées, le réservoir à eau ainsi que le reste (voir plus loin). Le thermomètre à air, A, devenu manomètre, repose sur un piédestal en verre. Les petits tubes *l* et *n*, ouverts pendant le remplissage du tube B avec l'oxygène, sont fermés à la flamme après.

L'appareil à effluve *e* (voir peu loin) permet de produire l'effluve électrique entre *l* et *c*, et *e* et *d*. L'ozonomètre à effluve est placé dans un vase en verre Q, rempli d'eau, qu'on peut chauffer par en bas au moyen d'un réchaud à gaz Z.

Le remplissage de l'ozonomètre à effluve. Voici la méthode d'après laquelle l'appareil est rempli. Le tube B est supposé être encore ouvert en *g*; le thermomètre à air est d'abord introduit par là, muni de son pied en verre; ensuite *g* est fermé à la lampe. Par *l* on introduit de l'oxygène, et *l* et *n* sont à peu près fermés par de la laine de verre; on produit l'effluve électrique qui transforme l'oxygène en ozone; on laisse l'appareil pendant quelque temps dans cet état, alors on y fait passer quelques litres d'oxygène (sec), ensuite *l* et *n* sont soudés à la lampe. Avant de commencer les opérations susdites on place pendant quelques jours un petit tube avec de l'acide sulfurique dans le tube B; on ferme le tube *g* par un bouchon en caoutchouc, et *l* et *n* par des capsules.

L'oxygène était préparé par du chlorate de potassium et de l'oxyde de cuivre; il était séché par de l'acide sulfurique et passait par de la chaux sodée destinée à retenir les traces de chlore. L'oxygène saurait contenir un peu d'azote, mais

son influence sera bientôt annulée puisqu'on opère toujours avec la même quantité de gaz dans notre appareil. D'après M. DÉHÉRAIN [1]) l'azote pourrait agir sur l'oxygène sous l'influence de l'effluve électrique en présence de l'eau. L'ozone ne paraît pas agir sur l'azote (CARIUS et BERTHELOT), ce dont je me suis convaincu en renfermant dans un récipient de verre de l'oxygène ozonisé (3 % environ) mélangé d'air à volume égal.

Le principe de la méthode expliqué en détails. Supposons que l'on fasse usage d'un appareil non disposé à y produire l'effluve, et qu'il soit rempli d'oxygène ozonisé, comme cela a été le cas dans les essais provisoires, tandis que la quantité d'ozone serait dosée au moyen de l'acide arsénieux.

Soit encore connue la hauteur du manomètre, tandis que l'ozone passe peu à peu à l'état d'oxygène ordinaire; soit b° C. la baisse observée du manomètre (occasionnée par le changement de pression) trouvée pendant le calibrage, la diminution en volume de l'air du reservoir manométrique sera la même que la diminution causée par un abaissement de température de b°, (à pression constante), en supposant que le manomètre fonctionne comme thermomètre à air.

Cette diminution en volume de l'air dans le manomètre est donc $\frac{b}{273}$, en prenant pour unité le volume primitif. La diminution en volume de l'air du manomètre doit être égale à l'augmentation en volume du gaz dans le tube B, qui sera de même égale à $\frac{b}{273}$, en prenant pour unité le volume primitif du gaz dans B. La valeur $\frac{b}{273}$ est à considérer comme l'augmentation en volume trouvée dans le tube B. Celle-ci est à comparer à l'augmentation en volume calculée, en partant de la richesse primitive en ozone, que

1) Compt. rend. 1881. déc.

l'on a supposée connue. Admettons un moment que 1 litre d'oxygène ozonisé contienne p milligr. d'ozone à 0° et 760 m.m. En supposant la molécule de l'oxygène ordinaire O_2 et celle de l'ozone O_3, et par conséquent le poids spécifique de l'ozone $1^1/_2$ fois plus grand que celui de l'oxygène ordinaire, le poids du litre d'ozone sera à (0° et 760 m.m.) $1{,}4298 \times 1\frac{1}{2} = 2{,}1447$ gr.

p milligrammes d'ozone occuperont donc un volume de $\frac{p}{2144{,}7}$ litres, et en se transformant en oxygène ordinaire $\frac{p}{2144{,}7} \times 1\frac{1}{2}$ litres à (0° et 760 m.m.). L'augmentation en volume est donc de $\frac{p}{2144{,}7} \times \frac{1}{2} = \frac{p}{4289{,}4}$, calculée sur 1 litre du mélange primitif (à 0° et 760 m.m.). La valeur de $\frac{p}{4289{,}4}$ est indépendante du volume de gaz du tube B, en prenant celui-ci pour unité, et on pourra nommer $\frac{p}{4289{,}4}$ l'augmentation en volume calculée. Pour plus de simplicité on a admis que B a été rempli à 0° et 760 m.m., ceci n'influe pas sur les résultats effectifs.

Avant de continuer nous voulons démontrer comment cette méthode pourrait servir pour apprécier par voie indirecte le poids spécifique de l'ozone. Nous supposons donc en premier lieu la molécule de l'ozone $= O_4$ et le poids spécifique par conséquent $= 32$. Il faudrait ainsi admettre que dans le dosage de l'ozone par l'acide arsénieux, O_4 cède $2\,O$ pour transformer As_2O_3 en As_2O_5 (tandis que, l'ozone considérée comme O_3, $2\,O_3$ sont nécessaires pour transformer As_2O_3 en As_2O_5) en nous basant sur l'expérience que l'ozone ne diminue pas en volume par des oxydants tels que l'acide arsénieux, etc.

Pour la même quantité d'acide arsénique formé on devra trouver moins d'ozone en poids à savoir $1^1/_2$ fois moins, que si l'on avait admis la molécule d'ozone $= O_3$ et par

conséquent $p \times \frac{3}{2}$ (p conservant sa signification primitive). Un litre d'ozone pèserait dans ce cas $1,4298 \times 2 = 2,8596$ gr. (considérant l'oxygène ordinaire toujours comme O_2) ou 2859,6 m.gr. $= 2144,7 \times \frac{4}{3}$ (les nombres d'atomes en O_4 et O_3 sont entre eux comme 4 : 3; voir ci-dessus). Ces $p \times \frac{3}{2}$ milligr. d'ozone occupent un volume de $\frac{p \times \frac{3}{2}}{2144,7 \times \frac{4}{3}} = 4289,4$ litres à 0° et 760 m.m. et en passant à l'état d'oxygène ordinaire de $\frac{p}{4289,4} \times 2$ litres, de sorte que l'augmentation en volume serait $\frac{p}{4289,4}$ litres, c'est-à-dire autant qu'en admettant le poids spécifique de l'ozone = 24 (ou la molécule = O_3).

Ce qui a été dit peut se résumer en moins de mots. Une même quantité d'acide arsénieux As_2O_3 par exemple exige pour se transformer en As_2O_5 deux molécules de O_3 et une molécule de O_4. Pendant la transformation de $2\,O_3$ en $3\,O_2$, $2 \times 2 = 4$ volumes se transforment en $3 \times 2 = 6$ volumes; par la transformation de O_4 en $2\,O_2$ deux volumes d'ozone donnent en oxygène ordinaire: $2 \times 2 = 4$ volumes, tandis que $6 - 4 = 4 - 2$. Notre méthode n'est donc pour ainsi dire qu'un moyen de contrôle, en ce qui concerne le poids spécifique de l'ozone.

Principe de l'ozonomètre à effluve. L'appareil rempli d'oxygène est (et reste) fermé et l'effluve électrique transforme cet oxygène partiellement en ozone; la teneur en ozone ne saurait donc être déterminée par l'acide arsénieux. Mais la quantité d'ozone peut être appréciée par le calcul; en admettant 24 comme poids spécifique de l'ozone et si b est connu, l'augmentation en volume trouvée doit être égale à celle qui est calculée. Auparavant on a admis que l'ozone présent était décomposé; il est évident que l'on peut admettre tout aussi bien (et on le fera) que l'oxygène ordinaire se transforme en ozone, car la diminution de volume dans le dernier cas, est égale à l'augmentation de

volume par la décomposition de l'ozone. Nous avons donc:

$$\frac{b}{273} = \frac{p}{4289,4} \text{ (M).}$$

L'augmentation b (donnée en degrés) fait connaître par la formule M la valeur de p ou la richesse d'ozone en milligr. par litre à 0° et 760 mm.; en supposant que l'on sache à combien de divisions correspond un degré. Pendant la décomposition b diminue, ainsi que p, jusqu'à zéro, lorsque le manomètre marque la hauteur primitive.

EXPÉRIENCES AVEC L'OZONOMÈTRE À EFFLUVE.

Détermination du point fixe. La hauteur du liquide dans le manomètre ne changerait pas si la température restait constante dans les différentes parties de l'appareil. Mais cela n'arrive pas, si l'appareil se trouve dans l'air sans des précautions particulières, surtout puisque la manomètre doit être relativement sensible.

Il était donc bien nécessaire de placer l'ozonomètre dans un grand vase en verre plein d'eau. Provisoirement ce vase restait ouvert; dans des essais ultérieurs on le couvrit (on le verra dans la suite). Le chauffage donnait lieu à beaucoup d'inconvénients; la paroi étant nécessairement assez épaisse, la plus grande circonspection était donc exigée; dans ce but le réchaud à gaz qui se trouvait sous le vase était couvert pendant quelque temps avec de la toile de laiton, qu'on n'enlevait que plus tard. Le liquide dans le manomètre montait au début, à cause d'une petite différence de température dans les différents endroits de l'ozonomètre, mais après le refroidissement la hauteur était la même qu'avant le chauffage, et ne changeait plus après.

Dans les données suivantes on trouve sous:

a. la température de chauffage,

b. la quantité d'heures employées,

c. la hauteur du manomètre (exprimée en millimètres) au moment de la fermeture du robinet à gaz,

d. le nombre d'heures de chauffage jusqu'à la lecture suivante du manomètre.

e. la hauteur du manomètre dans le dernier cas.

f. la température de l'eau, où l'ozonomètre était placé, à la dernière lecture du manomètre.

a. Chauffé à	*b.* Nombre d'heures.	*c.* Hauteur du manomètre.	*d.* Nombre d'heures.	*e.* Hauteur du manomètre.	*f.* Température de l'eau.
40°	2	108	22	78.5	11°
50°	4	133	21	79	12°

Ce n'est que plus tard que pourront se faire les observations concernant le point fixe après la décomposition de l'oxygène ozonisé.

Observations provisoires concernant la vitesse de décomposition de l'ozone. Les premières expériences ont été faites avec de l'ozone chargé de vapeurs d'eau (voir plus avant). On a eu l'occasion d'observer que le contenu d'un tube sentait encore très fort l'ozone après un repos de 5 mois, tandis que la réaction à l'iodure de potassium se produisait encore; (l'eau contenue dans l'ozone ne contenait pas de H_2O_2). M. Berthelot [1]) a fait quelques expériences avec de l'oxygène ozonisé d'une richesse connue, se trouvant dans plusieurs ballons, en notant de temps en temps la diminution en ozone. Voici ce que ce savant nous communique à cet égard:

Richesse primitive	2.2 %	d'ozone	à	une	température	de	12°.	
après 24 heures	2.1 „	„	„	„	„	„	„	
„ 5 jours	1.2 „	„	„	„	„	„	„	
„ 12 „	0.4 „	„	„	„	„	„	„	

Après 51 jours il n'était plus guère possible de trouver des traces d'ozone, et après 60 jours tout était décomposé.

La vitesse de décomposition d'ozone en oxygène ozonisé dépendra:

1°. de la richesse en ozone de l'oxygène ozonisé.

---

1) Essai de mécanique chimique, Tom. II, pag. 370.

2°. de la température.

3°. de la pression barométrique sous laquelle la décomposition se produit.

Provisoirement on ne tiendra pas compte de l'influence due à une faible différence de pression. Par la différence de température des diverses parties il y a différence de pression; une élévation de température donne lieu à une élévation de pression en dehors et en dedans du manomètre, tandis que la préparation et la décomposition de l'ozone font naître une différence de pression.

Les séries d'expériences qui seront communiquées dans cette partie et dans d'autres de notre étude se rapportent:

1°. à la vitesse de décomposition de l'oxygène ozonisé, également riche en ozone, à des températures différentes.

2°. à la vitesse de décomposition d'oxygène ozonisé, de richesse différente, à la même température.

La décomposition dans notre appareil n'est pas un cas de dissociation; ceci aurait lieu si, pendant la décomposition par la chaleur, on exposait de l'oxygène ozonisé à l'effluve électrique, ce qui pourrait provoquer la formation d'ozone. L'ozone est une combinaison endothermique (la formation, bien entendue, est endothermique) par conséquent exothermique en ce qui concerne le mode de décomposition, (où il y a par conséquent dégagement d'énergie).

Le remplissage de l'appareil avec l'ozone s'effectua de la manière suivante:

On enleva un peu d'eau au réservoir où se trouvait l'ozonomètre pour faire surnager la partie dans laquelle se produit l'effluve, tandis que la cavite supérieure était vide. Un morceau de toile avait été lié autour de la partie du tube destinée à l'effluve. Ce morceau de toile trempé d'acide sulfurique dilué était couvert à son tour par une lame de platine.

On versa de l'acide sulfurique étendu dans la cavité, on y plaça une lame de platine et on relia les deux pôles au courant d'induction. De 79, hauteur primitive, le manomètre

a monté assez vite à 147 (voir plus avant). On n'a pas tâché d'arriver au maximum (voir plus tard); au contraire, on a cru bien faire en ne mettant pas l'appareil trop à l'épreuve. Cette opération a paru démontrer de nouveau qu'il ne faut pas trop d'électricité à la fois (on s'est servi d'une pile à l'acide chromique), la teneur en ozone ne s'augmentant que lentement ou point du tout dans ce cas. Après l'effluve la lame de platine fut enlevée, on vida la cavité de l'appareil (on a laissé la toile, ce qui n'a pas eu lieu dans les essais ultérieurs pour ne pas nuire à la clarté de l'eau) et on remit la quantité d'eau nécessaire dans le réservoir. Après un temps assez court on fit la lecture, (ceci s'est fait aussi bien avec un cathétomètre qu'à l'oeil nu). Le manomètre était monté d'environ 79 (voir plus haut):

		Température de l'eau.
provisoirement à	147.5	12°
après 1 heure	148	"
" "	148	"
" "	147.5	"
" 17 "	146	11°.5

Après, l'appareil fut chauffé à une température déterminée, pour le laisser refroidir ensuite jusqu'au lendemain; la même opération fut répétée dans des circonstances sensiblement égales. De temps en temps il y avait un jour de repos, indiqué par un astérisque auprès de la hauteur du manomètre (après chauffage et refroidissement), ainsi qu'auprès d'une notation de lecture, parce qu'une petite partie de l'ozonomètre était sortie par hasard de l'eau. L'influence en sera relativement faible (voir la série suivante et d'autres pour la vitesse de décomposition à la température ordinaire).

La table suivante contient l'énumération:

a. du nombre de jours employés à l'essai dès le commencement.

b. la hauteur du manomètre au commencement.

c. la température de l'eau au début.

d. la température de l'air (notée seulement plus tard).

e. la température du chauffage.

f. le nombre d'heures pendant lesquelles on a chauffé.

g. la hauteur du manomètre au moment que le robinet à gaz a été fermé (une faible élévation se montre après) voir plus loin.

h. le nombre d'heures pour le refroidissement jusqu'au moment où l'on fait la lecture du manomètre.

i. la hauteur du manomètre.

j. voir *c.*

k. voir *d.*

Série I.

a. Nombre de jours.	*b.* Hauteur du manomètre.	*c.* Température de l'eau.	*d.* Température de l'air.	*e.* Chauffé à	*f.* Nombre d'heures de chauffage.	*g.* Hauteur du manomètre.	*h.* Nombre d'heures après le chauffage.	*i.* Hauteur du manomètre.	*j.* Température de l'eau.	*k.* Température de l'air.
	146	11.5°	—	50°	3	297	21	134	11.5°	—
1	134	11.5	—	"	"	186	45	122*	9	—
3	122*	9	—	"	"	175	21	115.5	9	—
4	115,5	9	—	"	"	163	21	110	11.5	—
5	110	11.5	—	"	"	149	21	105	12.5	—
6	105	12.5	—	"	"	153	21	100	13	—
7	100	13	—	"	"	148	21	96	12.5	—
8	96	12.5	—	"	"	143	45	91.5	10	—
10	91.5	10	—	"	"	139	21	90	11.5	11°
11	90	11.5	11°	"	"	138	21	87.7*	12	12.5
12	87.7*	12	12.5	"	"	136	21	86	12.5	11
13	86	12.5	11	"	"	134	21	84	11.5	10.5
14	84	11.5	10.5	"	"	132	21	82	10.5	11
15	82	10.5	11	"	"	130	45	80.7*	7.5	7.5
17	80.7*	7.5	7.5	"	"	129	21	80.7	10	9
18	80.7	10	9	"	"	129	21	80	9.5	10
19	80	9.5	10	"	"	128	21	79	9	8
20	79	9	8	"	"	127.5	21	78.2	7.5	7
21	78.2	7.5	7	"	"	127.5	21	78	7.5	6.5
22	78	7.5	6.5	"	"	127.5	21	77.8	7	6
23	78	7	6	temp. ord.	—	—	24	78	5	7
24	77.8	5	7	50°	3	128	21	78.8	8	7
25	78	8	7	"	"	127	21		9	8
26	77.8									

La lecture du manomètre ainsi que celle du thermomètre ont été faites pendant quelques heures afin de pouvoir juger la marche.

La table suivante concerne une partie accessoire de la série I; le manomètre marquait 105 et le thermomètre était à 12.5°. Le réchaud avait été couvert provisoirement avec de la toile métallique; plus tard on a enlevé celle-ci (après un temps déterminé), puis on a chauffé à 50° et le robinet à gaz fut fermé. Voici ce qu'on a observé:

Temps en heures.	Hauteur du manomètre.	Température de l'eau.
10	105	12.5°
10—30	107	19
11	111	23
11—30	116	27.5 (la toile fut enlevée)
12	120	34
12—30	136	44
1	153	50 (le robinet fut fermé)
1—15	159	49
1—45	146	45
2—15	135	41
2—45	129	37
3—15	124	35
3—35	121	33.5

Les notations ne furent pas continuées. La hauteur du manomètre était à 100 le lendemain (il y avait de l'ozone dans le tube).

Après que le robinet à gaz ait été fermé, il y a eu encore une élévation, comme on le voit des nombres communiqués ci-dessus. Le manomètre a donc monté de 59 divisions. Pour une hauteur primitive moins élevée, cette élévation est relativement la même (voir la table).

La colonne *b* de la table de la série I contient nécessairement la quintessence des observations; le reste ne sert qu'à connaître un peu le manomètre. Celui-ci est revenu à son état primitif (voir plus avant: 78.5 à 79). Dans les susdites conditions il a fallu environ 17 jours (il y avait 2 jours que l'appareil se trouvait à la température ordinaire) pour décomposer suffisamment l'ozone, ce qui résulte de la hauteur

finale du manomètre. On peut admettre comme probable que l'appareil n'est pas sujet à donner lieu à de grandes fautes. Il est inutile de dire que l'impureté de l'oxygène, la dissociation de l'acide sulfurique par l'effluve électrique, le chauffage inégal etc. pourraient être autant de causes pour occasionner des fautes, de manière que l'appareil soit impropre à des essais quantitatifs. Plus la différence entre la température de l'eau et la température ambiante est faible, plus les résultats seront exacts; en tout cas il serait urgent d'observer que la température de l'eau et la température ambiante soient suffisamment constantes durant la dernière lecture.

Les jours de repos, qui ont interrompu de temps en temps les opérations, n'eurent pas de grande influence sur les résultats, ainsi qu'on le verra dans les données suivantes. Pendant les autres essais on a eu soin cependant, que la lecture soit faite, avant de laisser l'appareil à la température ordinaire, pour ne pas avoir de difficultés de calcul. La série I ainsi que la suivante doivent être considérées plutôt comme une introduction aux diverses séries d'observations qu'on espère effectuer plus tard.

L'appareil à effluve fut chauffé tous les jours dans des circonstances à peu près identiques, et il paraît qu'on sera autorisé à admettre que la température moyenne a été la même environ tous les jours, excepté les jours de repos. Les différences successives de la colonne *a* correspondront alors avec la diminution relative du volume (et par conséquent en poids) de l'ozone, dans des circonstances à peu près identiques. Le fait que la diminution relative de la richesse en ozone ne se fait pas si régulièrement, trouve peut-être sa cause dans la faible teneur en ozone (voir plus loin) qui fait davantage ressortir les influences perturbatrices. Cette teneur est à calculer par la formule M, en prenant 146 pour la hauteur la plus élevée et 79 comme correspondant à une teneur en ozone = 0. Dans ce cas-ci b = 6.09 pour notre manomètre, p devient donc = 95,6 milligr. par litre à 0° et 760 m.m. (calculée ainsi cette teneur est peut-

être un peu trop élevée, parce que l'appareil n'a été ni fermé à 0° et 760 m.m., ni corrigé). Cette quantité d'ozone occupe un volume de 0.0445 litres, ce qui soustrait d'un litre donne 0.9555 litre pour l'oxygène ordinaire, et calculé sur 100 volumes du mélange:

4.45 volumes d'ozone.
95.55 „ d'oxygène ordinaire.
100.00 volumes de mélange.

Admettons ceci, un abaissement du manomètre de 67 divisions correspond à une décomposition de 4.45 % d'ozone. Nous pouvons toutefois prendre la hauteur relative du manomètre pour des raisons déjà données plus haut, et expliquées encore par le calcul. Dans la table suivante empruntée à la série I, la teneur en ozone par 100 volumes, est pourtant donnée sous A; B donne la diminution en richesse et C le nombre de divisions du manomètre qui y correspond.

A.	B.	C.
4.45	0.79	12
3.66*	0.79*	12*
2.87	0.42	6.5
2.44	0.36	5.5
2.08	0.33	5
1.75	0.33	5
1.42*	0.26*	4.0*
1.16	0.29	4.5
0.87	0.09	1.5
0.78*	0.15*	2.3*
0.63	0.11	1.7
0.52*	0.23*	2.0*
0.39	0.13	2.0
0.26	0.09	1.3
0.17	0	0
0.17	0.04	0.7
0.13	0.06	1

En lisant ces nombres ils semblent nous montrer que la vitesse de décomposition de l'ozone est en raison directe de

la teneur en ozone, dans des circonstances égales d'ailleurs. Nous basant sur ceci nous pourrons comparer les résultats de l'observation. La signification des nombres sous A, B et C comparés entre eux, revient à ceci: pour une richesse de 4.45 % (en volume) le titre est descendu à 0.79 après 24 heures (l'ozonomètre ayant été chauffé à 50°), cet abaissement correspond à 12 divisions du manomètre

$$\left(4.45 : \frac{x}{0.97} = 67 : 12.\right)$$

On peut calculer quelle serait la diminution correspondant à 2.08 % et 1.16 % d'ozone, et comparer le résultat aux valeurs relatives trouvées par l'expérience.

A	B Trouvé.	Calculé.
4.45	0.79	0.79
2.08	0.33	0.36
1.16	0.26	0.20

Si cette loi existe il sera permis de prendre la somme de plusieurs abaissements consécutifs, comme l'explique l'exemple suivant:

0.79	0.33
0.79	0.33
0.42	0.26
0.36	0.27
2.36	1.21

Et en effet l'on trouve:

$$4.45 : 2.08 = 2.36 : \frac{x}{1.1}$$

Prenons la somme un peu plus grande:

0.79	0.21
0.79	0.29
0.42	0.09
0.36	0.15
0.33	0.11
0.33	0.13
3.02	1.03

Le calcul exige:

$$4.45 : 1.42 = 3.02 : \frac{x}{0.94}$$

Calculé en divisions du manomètre, ce qui revient au même, (voir plus avant) on aura dans le dernier cas:

$$12 + 12 + 6{,}5 + 5{,}5 + 5 + 5 = 46 \quad \text{et}$$

$$4 + 4.5 + 1.5 + 2.3 + 1.7 + 2 = 16$$

$$146 - 79 : 100 - 46 : \frac{x}{14.4},$$

ce qui fait une différence de $16 - 14.4 = 1.6$ dans les divisions.

La série II d'observations fut exécutée dans des conditions sensiblement égales. Après l'effluve on a laissé l'ozonomètre en repos pendant une nuit. Le vase en verre fut couvert de deux plaques en cuivre en forme de demi-ronds, recouvertes à l'extérieur d'une étoffe en laine épaisse.

Provisoirement un mot de l'augmentation en ozone par l'effluve. Dans ce cas-ci une partie considérable de l'ozonomètre se trouva en dehors de l'eau, ce qui est la cause d'une variation considérable du manomètre après qu'il est submergé (alors il y a plus de cause pour les changements de température). Le courant d'induction faible au début, ne fut fortifié que vers la fin, afin d'obtenir plus d'ozone:

Température en heures.	Hauteur du manomètre donc élévation.	
—	79	—
0 h. — 30 m.m.	87	8 divisions
"	105	18 "
"	117	12 "
"	125	8 "
"	133	8 "
"	148	15 "
"	149	1 "
"	151	2 2

Après submersion le manomètre montait d'abord à 162; le lendemain il était à 160. Pour commencer on a laissé l'ozonomètre pendant plusieurs jours à la même température, après on l'a chauffé jusqu'à 50° (une fois à 53°) comme dans la série I; puis l'appareil fut abandonné au

repos à la température ordinaire etc. comme le démontre la table suivante:

Série II.

a. Nombre de jours.	b. Hauteur du manomètre.	c. Température de l'eau.	d. Température de l'eau.	e. Chauffé à	f. Durée du chauffage.	g. Hauteur du manomètre.	h. Durée du repos.	i. Hauteur du manomètre.	j. Température de l'eau.	k. Température de l'air.
	160	8°	7°	temp. ord.	—	—	24	157.5	6.5	6°
1	157	6,5	6	"	—	—	24	157	8	7
2	157	8	7	"	—	—	24	156	8	8
3	156	8	8	"	—	—	24	154.8	7	6.5
4	154,8	7	6.5	"	—	—	24	154	7.5	7
5	154	7.5	7	"	—	—	24	152.8	7.5	7
6	152.8	7.5	7	"	—	—	120	151	7	6
11	151	7	6	"	—	—	120	146	4	5
12	146	4	5	50°	4	198	20	132.5	7	6
13	132.5	7	6	"	3h.-30m.	186	20h.-30m.	122	8	7
14	122	8	7	"	"	173	"	112.8	8.5	7.5
15	112.8	8.5	7.5	"	"	163.5	"	106	9	10
16	106	9	10	temp. ord.	—	—	48	105	8	8.5
18	105	8	8.5	"	—	—	24	105	10	10
19	105	10	10	"	—	—	24	105	11	11
20	105	11	11	"	—	—	24	105	11.5	11.5
21	105	11.5	11.5	"	—	—	24	104.5	11.5	11
22	104.5	11.5	11	"	—	—	24	103.8	11.5	12
23	103.8	11.5	12	"	—	—	48	102	10	10
25	102	10	10	"	—	—	24	102	11	11
26	102	11	11	"	—	—	24	101.2	11	11.5
27	101.2	11	11.5	"	—	—	24	101	11	11
28	101	11	11	50°	3h.-30m.	149	20h.-30m.	95.8	12.5	12
29	95.8	12.5	12	"	"	143.5	"	92.2	13	12.5
30	92.2	13	12.5	temp. ord	—	—	48	92.2	12	12
32	92.2	12	12.5	53	3h.-30m.	148	20h.-30m.	89	13	12.5
33	89	13	12.5	50	3	136.5	21	87.8	14	14
34	87.8	14	14	50	3	134	20h.-30m.	87.5	15.5	15
35	87.5									

Afin d'apprécier tant soit peu l'influence d'une variation quelconque de la température de l'air sur celle de l'eau dans le vase (avec l'ozonomètre à effluve), de la température de l'eau sur le manomètre, et en même temps la mesure de la variation de température de l'eau, nous avons enuméré les données suivantes, relatives à une partie de la 2de série.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Durée en heures.	Manomètre.	Temp. de l'eau.	Temp. de l'air.
9 h. du matin	157.5	6.5	6
10 h.—30 m.	157.5	6.5	9.5
11—30	157.5	7	10.5
1	157.2	7.5	11.5
1—30	157	8	11
2—30	157.2	8	10.5
4	157	8.5	12.5
9 h. du matin le jour suivant	157	8	7
10—30	157	8	10.5
11	157	8	10.5
11—30	157	8	10.5
12	157	8.5	12.5
1	157	8.5	12.5
2	157	9	11.5
9 h. du matin le jour suivant	156	8	8

Dans ce tableau on a tenu compte de ce que la variation du manomètre est due en partie à la décomposition de l'ozone.

Les résultats de la 2de série se résument dans ce qui suit :

A.		B.		C.			
5.38	vol proc	0.16	vol proc	2.5	divisions		12 jours température ordinaire.
5.22	"	0.03	"	0.5	"		
5.19	"	0.06	"	1.0	"		
5.13	"	0.07	"	1.2	"		
5.06	"	0.05	"	0.8	"		
5.01	"	0.07	"	1.2	"		
4.94	"	0.11	"	1.8	"		
4.83	"	0.33	"	5	"	(cinq jours)	
4.50	"	0.89	"	13.5	"		chauffé jusqu'à 50°.
3.61	"	0.69	"	10 5	"		
2.92	"	0.61	"	9.2	"		
2.31	"	0.45	"	6.8	"		

A.		B.		C.			
1.86	vol proc	0.06	vol proc	1	division	(deux jours)	
1.80	„	0	„	0	„		12 jours température ordinaire.
1.80	„	0	„	0	„		
1.80	„	0	„	0	„		
1.80	„	0.03	„	0.5	„		
1.77	„	0.04	„	0.7	„		
1.73	„	0.11	„	1.8	„	(deux jours)	
1.62	„	0	„	0	„		
1.62	„	0.53	„	0.8	„		
1.09	„	0.13	„	0.2	„		
0.96	„	0.34	„	5.2	„		chauffé jusqu'à 50°.
0.62	„	0.23	„	3.6	„		
0.39	„	0	„	0	„		deux jours température ordinaire.
0.39	„	0.21	„	3.2	„		chauffé jusqu'à 53°.
0,18	„	0 07	„	1.2	„		chauffé jusqu'à 50°.
0.11	„	0.01	„	0.3	„		

Pour la température ordinaire l'abaissement du manomètre en 12 jours était:

$2.5 + 0.5 + 1.0 + 1.2 + 0.8 + 1.2 + 1.8 + 5 = 14$, et plus tard dans le même laps de temps: $1.0 + 0.5 + 0.7 + 1.8 + + 0.8 + 0.2 = 5$, tandis que le calcul eût exigé 4.6.

$100 - 79 : 106 - 79 = 81 : \frac{x}{4.6}$, ce qui est assez concordant.

Pendant les premiers jours du chauffage, il s'est produit un abaissement de $13.5 + 10.5 = 24$ et puis de $9.2 + 6.8 = 16$ divisions, tandis que le calcul donne 15.4 divisions.

$$\left(146 - 79 : 122 - 79 = 24 : \frac{x}{15.4}\right).$$

Aussitôt que la teneur en ozone devient relativement faible, la concordance devient moins frappante, probablement parce que dans ce cas-ci les perturbations sont plus fortes.

De ce qui précède il résulterait avec quelque vraisemblance, que si g représente la vitesse de décomposition d'un mélange gazeux d'ozone et d'oxygène ordinaire dans un volume indéfini, elle serait représentée par mg, si le nombre de molécules était m fois plus grand, les autres conditions étant les mêmes, de sorte qu'on aurait

$$s = mg.$$

La nature du sujet ne permet de considérer ce qui a été dit jusqu'à présent, que comme une introduction à cette importante investigation, qui va être continuée.

L'ozonomètre à effluve[1]) pour l'enseignement. Une expérience indispensable dans l'enseignement de la chimie est sans doute celle de la transformation quantitative d'oxygène en ozone, et vice versa. Le dernier cas demande beaucoup de temps, comme on le voit par les observations faites relativement à la vitesse de décomposition d'ozone, et c'est ce qui m'a conduit à profiter de la propriété de l'ozone de se décomposer en présence de la mousse de platine, et de renfermer dans l'ozonomètre un petit flacon rempli en partie de mousse de platine et pourvu d'une boule ouvrant ou refermant le flacon au moyen d'un faible mouvement. Il sera très utile à l'enseignement de remplir un appareil à effluve d'un autre gaz. Nous avons choisi dans ce but le chlore, qui ne possède pas la propriéte connue de l'oxygène (peut-être bien à une basse température). On n'a pas besoin de dire que l'on peut multiplier les

1) On peut se procurer cet appareil chez M. H. J. HARTING-BANK, mécanicien à Utrecht.

expériences avec l'appareil à effluve jusqu'à l'infini pour ainsi dire, mais dans beaucoup de cas il sera plus propre de se servir d'un appareil plus simple, à savoir de tubes en verre ouverts d'un côté et munis de l'autre d'un appareil à effluve, qui pourra servir à un grand nombre d'expériences utiles, comme celle servant à apprécier l'action de l'ozone sur l'azote, de l'ozone sur le mercure et ainsi de suite.

Utrecht, 26 mai 1883.

Présenté à la rédaction le 3 *juin* 1884.

EXTRAITS.

Le pouvoir réducteur des ptomaïnes comparé à celui des alcaloïdes d'origine végétale.

PAR H. WEFERS BETTINK et W. J. VAN DISSEL [1]).

GAUTIER a démontré que la formation du bleu de Prusse par un mélange de chlorure ferrique et de ferricyanure de potassium a non seulement lieu en y ajoutant une solution contenant des ptomaïnes de la morphine ou de l'atropine, comme l'avaient indiqué BOUTMY et BROUARDEL, mais que nombre d'alcaloïdes d'origine végétale, outre la morphine et l'atropine, produisent le même effet.

Obligés d'isoler des ptomaïnes et de nouveau frappés du pouvoir réducteur éminemment fort de ces corps, les auteurs se sont mis à la recherche d'oxydants, qui seraient propres à éliminer le pouvoir réducteur des alcaloïdes d'origine végétale, sans l'enlever cependant aux ptomaïnes.

Quoique les auteurs eussent préféré ne publier leurs recherches qu'après avoir eu à leur disposition des ptomaïnes

1) N. Tijdschrift v. Pharmacie in Nederland van HAAXMAN en LEGEBEKE, février 1884.

cristallisés, ils donnent cependant les résultats obtenus jusqu'ici, vu le manque de temps nécessaire à poursuivre ce sujet et l'importance de chaque réaction, qui pourrait contribuer à distinguer les ptomaïnes des alcaloïdes vénéneux d'origine végétale.

Dans une goutte d'acide chlorhydrique très faible, contenant 1 p. 100 de HCl, on fit dissoudre environ un milligramme de l'alcaloïde. A cette solution fut ajoutée une goutte d'une autre, contenant outre du chlorure ferrique, une parcelle d'un corps d'un caractère oxydant. Cette dernière solution s'obtenait en dissolvant dans 2 centimètres cubes d'acide chlorhydrique de 1 p. 100 deux grammes de chlorure ferrique cristallisé; en y ajoutant de l'eau distillée le volume était porté à 100 centimètres cubes. Cinq liqueurs furent préparés:

1°.	à 15 c.c. de la susdite solution fut ajouté	1 grm.	d'acide azotique concentré;
2°.	» » » » » » » furent ajoutés	2 grms.	d'une solution de bichromate de potassium saturée à froid;
3°.	» » » » » » » » »	2 grms.	d'une solution de permanganate de potassium de 1 p. 100;
4°.	» » » » » » » » »	0.5 grm.	d'azotate de potassium et 0.5 grm. d'acide chlorhydrique conc.;
5°.	» » » » » » » fut ajouté	0.075 grm.	d'acide chromique anhydre.

Tandis qu'outre la morphine, nombre d'alcaloïdes d'origine végétale précipitèrent du bleu de Prusse, quand les liqueurs n°. 3, 4 ou 1 furent employées — soit que cette formation eût lieu immédiatement ou qu'elle ne se montra qu'après quelques minutes — avec les liqueurs n°. 2 mais surtout avec n°. 5 des résultats plus satisfaisants furent obtenus.

Dans l'emploi de la dernière liqueur, la morphine et les ptomaïnes causèrent une forte réduction, mais pour les autres alcaloïdes cette réaction ne fut pas observée du tout ou bien à un degré tellement minime, qu'il semble aux auteurs que l'emploi indiqué de l'acide chromique anhydre permettra de distinguer les ptomaïnes des alcaloïdes d'origine végétale à l'exception de la morphine. Toujours avec la réserve que des résultats confirmants seront obtenus avec les autres ptomaïnes déjà isolées ou qui seront encore découvertes, de même qu'avec les alcaloïdes dont les auteurs n'ont pas étudié la réaction.

Les alcaloïdes suivants furent soumis à l'expérience:

l'aconitine,	la colchicine [2]),
l'apomorphine,	la conicine,
l'aspidospermine,	la curarine [3]),
l'atropine,	la delphinine,
la berberine,	l'ecboline,
la brucine,	l'émétine,
la chélérythrine,	l'ergotine [4]),
la chélidonine,	la gelsémine,
la cinchonine,	la hyoscyamine,
la cinchonidine,	la lobéline,
la caféine,	la morphine [5]),
la cocaïne,	la napelline,
la codéine [1]),	la narcéine,

1) Avec un échantillon une faible réduction se montra après cinq minutes, un autre ne produisit pas de réaction.

2) Coloration foncée, sans formation de bleu de Prusse; la colchicine était amorphe et colorée.

3) On épuisa du curare par de l'alcool absolu, l'alcool évaporé, le résidu fut épuisé par de l'ean. On n'observait pas de réduction; il se précipitait un corps rouge-brun, soluble dans de l'alcool absolu.

4) De l'ergotine d'une couleur foncée causait de la réduction; tandis qu'une ergotine moins colorée ne causait point de réduction, celle-ci doit probablement être attribuée à des impuretés.

5) La formation du bleu de Prusse avait lieu immédiatement.

la narcotine,
la nicotine [1]),
la papavérine,
la pellétiérine,
la physostigmine,
la pipérine,
les ptomaïnes [2]),
la quinine,
la quinidine,
la sabadilline,
la solanine,
la spartéine,
la staphisagrine,
la strychnine,
la thébaïne [3]),
la théobromine,
la vératrine.

De même, nombre de glucosides, de corps neutres, la santonine, la cantharidine ne causent pas la formation du bleu de Prusse, quand la liqueur n°. 5 est employée de la manière indiquée.

D'autres, à savoir l'esculine, l'arbutine, la coniférine, la ditaïne [4]), la gentianine, la quassine produisent une réduction dans l'intervalle de quelques minutes. Les auteurs déclarent eux-mêmes n'attribuer aucune valeur aux réactions obtenues avec les deux derniers corps, la gentianine et la quassine employées étant impures.

La quinoléïne ne produit point de coloration, tandis que l'aniline, la paratoluidine, la diphénylamine produisent une coloration vert-foncée ou pourpre. Mais par d'autres réactions connues ces amines sont faciles à distinguer des ptomaïnes.

Quelques observations sont encore faites afin d'éclaircir le mécanisme de la réaction.

S. H.

---

1) En augmentant la quantité de nicotine une faible réduction était observée après cinq minutes.

2) Réduction immédiate. Les ptomaïnes étaient préparées de cadavres, qui ne pouvaient tenir d'alcaloïdes d'origine végétale. On n'a pu les obtenir cristallisées ou en forme de sels. Au reste elles possédaient le caractère observé par SELMI et produisaient l'odeur de conicine à s'y méprendre.

3) Une thébaïne de couleur brune, faible réduction; probablement la thébaïne contient de la morphine.

4) Les auteurs ne semblent pas regarder la ditaïne (l'échitamine) comme un alcaloïde.

Sur la cause des changements du pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence de diverses matières dissolvantes.

PAR G. J. W. BREMER [1]).

Les recherches de divers physiciens et chimistes ont démontré, que le p. r. s. des matières actives varie suivant la nature du dissolvant. On est encore loin d'être d'accord sur la cause de ce phénomène. Tandis que plusieurs savants l'attribuent à une action chimique du liquide dissolvant sur la matière active, M. LANDOLT s'oppose à cette théorie et explique le phénomène en admettant que la distance des atomes dans les molécules subit une variation, par suite de la différence entre l'attraction des molécules de la matière active et du dissolvant et celle de ces dernières entre elles.

M. BREMER dans le mémoire cité donne un aperçu raisonné et historique des diverses expériences qui pourraient être allégueés en faveur de ces deux hypothèses et se montre en général partisan déclaré de la premiere théorie, suivant laquelle ce serait surtout l'action chimique, qui préside aux variations du p. r. s.

En s'étendant sur l'histoire de l'acide malique, l'auteur rappelle que selon M. SCHNEIDER [2]) l'acide lévogyre devient dextrogyre dans des solutions très concentrées et que le p. r. s. devient = 0 dans un liquide aqueux, contenant 34.2 p. c. de matière active. De même que pour la variation du p. r. s. de l'acide tartrique M. BREMER attribue ce fait à

---

1) Maandblad voor Natuurwetenschappen. 11e Jaargang. Nº. 2 (8 April 1884) p. 20—29.

2) Ber. d. D. ch. Ges. VIII. p. 861.

la formation de divers hydrates pouvant être représentés par les formules:

$$C \equiv (OH)_3 - CH_2 - CH.OH - CO_2H$$
$$\text{et } C \equiv (OH)_3 - CH_2 - CH.OH - C \equiv (OH)_3.$$

Ces hydrates seraient lévogyres, mais seraient détruits par l'addition d'une quantité suffisante d'eau, de sorte que le liquide ne contiendrait à la fin que des molécules d'acide non hydraté dextrogyres.

Suivant M. Pasteur [1]) le p. r. s. de l'acide malique diminue dans une solution aqueuse en présence des acides minéraux et organiques et peut même devenir dextrogyre. Evidemment ce phénomène s'explique facilement si l'on admet, que de même que chez l'acide tartrique, les acides sus-dits en fixant de l'eau empêchent la combinaison de l'acide actif avec cette matière.

Le même savant [2]) constata également que le malate acide d'ammonium, qui est lévogyre dans une solution aqueuse, devient dextrogyre quand on le dissout dans l'acide azotique.

M. Bremer admet que cette dernière solution devrait contenir de l'acide malique libre, de l'acide azotique libre, du malate acide d'ammonium et de l'azotate d'ammonium et que l'acide malique est devenu dextrogyre sous l'influence de l'acide azotique. Suivant lui ce cas pourrait même se produire avec le malate acide d'ammonium, qui dissous dans une quantité restreinte d'eau, est peut-être capable de former des combinaisons hydratées, ayant les formules suivantes:

$$CO_2.NH_4 - CH_2 - CH.OH - C \equiv (OH)_3$$
$$C \begin{matrix} - ONH_4 \\ = (OH)_2 \end{matrix} - CH_2 - CH.OH - C \equiv (OH)_3.$$

Ces combinaisons lévogyres pourraient devenir dextrogyres par la perte d'eau hydratique sous l'influence de l'acide

---

1) Ann. de Chim. et de Phys. (3). 31. p. 81.

2) Ann. de Chim. et de Phys. (3). 31. p. 85.

azotique. Il serait donc possible, que des solutions très-concentrées du malate acide fussent dextrogyres; malheureusement la solubilité de ce sel dans l'eau est trop faible pour pouvoir contrôler l'hypothèse par l'expérience.

M. Pasteur trouva de même, qu'une solution de malate de calcium dans un excès d'acide chlorhydrique dilué est dextrogyre et que le sens de la rotation ne change pas, si l'on sature l'acide libre avec de l'ammoniaque.

Suivant ce chimiste la solution contient dans ce dernier cas du malate de calcium neutre et du chlorure d'ammonium, ce qui prouverait que le malate de calcium est dextrogyre. M. Bremer croit lui, que le phénomène est plus compliqué et que la liqueur doit contenir en majeure partie du malate d'ammonium et du chlorure de calcium, en mineure partie du malate de calcium et du chlorure d'ammonium.

Ces considérations portèrent l'auteur à déterminer le p. r. s. du malate de calcium neutre dans une solution aqueuse pure (pour la raie jaune D du spectre).

Voici les résultats de ces expériences:

1°. Poids de la solution 10.1356 gr.

$t = 6°$ C.

Densité de la solution $d\,\frac{6}{4}$ 1.01561.

Poids du malate de calcium 0.2251 gr.

Teneur en malate de 1 c.c. du liquide 0.0225 gr.

Valeurs de α obtenues.

$+ 0°,21$
$+ 0°.25$

Moyenne $+ 0°,23$

$(\alpha)_D = + 4°,364.$

2°. Poids de la solution 23.8673.

$t = 7°$ C.

Densité de la solution $d\,\frac{7}{4}$ 1.01068.

Poids du malate de calcium 0.3174 gr.

Teneur en malate de 1 c.c. du liquide 0.0154.

Valeurs de α obtenues.

$$+ 0^{\circ}.175$$
$$+ 0^{\circ}.175$$
$$\text{Moyenne } + 0^{\circ}.175$$
$$(\alpha)_D = + 5^{\circ}.175.$$

Ces résultats bien qu'offrant des différences inévitables à cause de la dilution extrême du liquide et de la petitesse de l'angle de rotation observé, montrent clairement, que le malate de calcium, entre les limites de l'observation est dextrogyre. A. C. O.

Notes pour augmenter nos connaissances sur les matières colorantes du Bixa orellanea.

PAR M. GRESHOFF [1]).

Le laboratoire de pharmacie de l'université d'Utrecht ayant reçu de Boma (au Congo) une quantité suffisante de Bixa orellanea, M. WEFERS BETTINK chargea M. GRESHOFF de comparer la valeur tinctoriale du rocou préparé au laboratoire avec celles des rocous du commerce. On trouve les résultats (de nature technologique) obtenus dans le »Tijdschrift der Nederlandsche Maatschappij van Nijverheid", 1884, p. 113.

En ce qui concerne la bixine pure, les chimistes qui jusqu'ici ont étudié cette matière colorante n'ont pu se servir pour sa préparation que du rocou de commerce, qui contient la matière colorante mélangée à des impuretés. En opérant selon la méthode de M. ETTI (Ber. d. D. Chem. Gesells. XI.

---

1) N. Tijdschrift voor pharmacie in Nederland van HAAXMAN en LEGEBEKE. Juni 1884.

p. 864) l'auteur a isolé la bixine des fruits; le rendement fût de 2.046 pour cent de bixine du poids des fruits, séchés à l'air.

Quand aux propriétés de la bixine cristallisée, l'auteur confirme en général les observations de M. Etti. Seulement M. Greshoff observa déjà décomposition, quand la bixine était chauffée à 110°; il se forme alors un sublimé de nature acide. Après être fondue à 174° un boursoufflement de vapeurs acides a lieu à 190°; à 215° la bixine est changée en une masse jaunâtre résineuse. A 225° de nouveau un sublimé de paillettes d'un grand éclat se forme. Le poids spécifique de la bixine cristallisée, séchée à 105° est à 15° C. 1.070. Chauffée longtemps avec de l'eau dans laquelle la bixine cristallisée est insoluble elle change en bixine amorphe. Ce même changement se produit à la température ordinaire; sous l'influence combinée de l'eau et de l'air une décoloration complète est à la fin produite.

L'auteur n'a pas réussi à trouver des différences caractéristiques entre les réactions de la bixine cristallisée, celles de la bixine amorphe ou de la masse résineuse, soluble dans l'éther. Réduction de la liqueur cupri-potassique n'est pas observée, ni à froid, ni à chaud, avec un de ces trois corps. Ce résultat est en contradiction avec celui obtenu par Etti. Après avoir chauffée la bixine avec de l'acide sulfurique étendu, de même nulle réduction eut lieu.

L'auteur ne voit dans l'orelline de M. Kerndt qu'un mélange de composition variable et non une matière colorante bien définie. Préparée des fruits par de l'eau le rocou ne contient pas d'orelline, tandis qu'on y trouve bien la bixine amorphe et la résine, qui sont un peu solubles dans l'eau.

Outre ces deux substances l'orelline en contient principalement une autre, qui colore en brun foncé le tégument des graines du Bixa orellanea, substance d'une toute autre nature que la bixine.

Tandis qu'il était prouvé que la bixine amorphe n'est qu'un produit d'oxydation de la bixine cristallisée, de plus amples recherches seront nécessaires pour éclaircir le rapport entre la bixine et la masse résineuse.

S. H.

Sur la cerbérine.

PAR J. E. DE VRIJ [1]).

L'auteur se prononce contre l'opinion émise dans la Zeitschrift des Allg. Oesterreich. Apothekervereins n⁰. 6, 1884 [2]) selon laquelle la thévétine, glucoside cristallisable, extraite des graines de Thévétia néréifolia, se trouverait probablement aussi dans le Cerbéra Odollam. Lors de son séjour à Java l'auteur a isolé des graines de cet arbuste une dizaine de grammes d'un glucoside cristallisable et vénéneux, la cerbérine. La réaction que la cerbérine produit avec l'acide sulfurique est absolument différente de celle de la thévétine; les deux glucosides ne sont pas identiques. Une fâcheuse circonstance a fait perdre la cerbérine isolée. L'huile, extraite des graines par pression, contient de la cerbérine, ce qui la rend toxique. Cependant la plus grande partie du glucoside est retenue par les graines.

S. H.

---

1) N. Tijdschrift voor Pharmacie in Nederland van HAAXMAN en LEGEBEKE. Mars 1884.

2) Voir les C. R. de la séance de la Kaiserliche Akademie d. Wissenschaften à Vienne du 4 Janvier 1864.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur les principes vénéneux de la Scopolia Japonica.

PAR J. F. EIJKMAN.

La Scopolia Japonica est une plante de la famille des Solanées; il paraît que sa racine se trouve quelquefois dans le commerce Européen sous le nom de »Belladonne Japonaise". Au Japon on emploie l'extrait de cette plante en guise de celui qu'on prépare en Europe avec la Belladonne. Selon le Dr. MARTIN elle contient de la solanine [1]); mais M. LANGGAARD attribue ses propriétés vénéneuses à deux alcaloïdes, à savoir à la rotoïne (nom dérivé du nom

1) Longtemps après que j'eus achevé mes recherches sur la Scopolia Japonica, je fus assez heureux d'obtenir une petite quantité d'une matière cristalline jaune, portant le nom de solanine tirée de la Scopolia Japonica et qui paraissait avoir été preparée depuis plusieurs années. L'examen chimique me prouva que ce n'était que de la scopolétine impure. Elle se dissolvait difficilement dans l'eau, facilement dans l'ammoniaque en formant un liquide de couleur jaunâtre et présentant une fluorescence bleue. La scopolétine semble donc être la même substance que M. MARTIN a prise pour la solanine et à laquelle M. le Dr. LANGGAARD a donné le nom de rotoïne.

japonais de la plante Roto), substance incolore et cristalline qui n'entre que pour une partie minime dans l'extrait alcoolique de la plante et à la scopoléine, qu'on peut tirer en plus grande quantité de sa racine. Cette dernière substance se présente comme une masse jaunâtre, résineuse et ne forme avec les acides que des sels amorphes. Son action sur l'organisme animal est analogue à celle de l'atropine.

Ayant à ma disposition 10 kilogrammes de racines fraîches, provenant de la plante sauvage récoltée en août, j'en destinai la majeure partie à la préparation des principes actifs. A cet effet j'epuisai la racine pulvérisée par de l'alcool à 85 % et je distillai l'alcool jusqu'à ce qu'il restât un résidu d'environ 4 litres [1]). Dans cette opération il se sépara une matière grasse liquide; la solution de couleur brunâtre avait une réaction acide, montrait à un haut dégré les réactions générales des alcaloïdes, et réduisait facilement les solutions ammoniacales des sels d'argent et de cuivre.

Craignant que la matière grasse ne contînt une certaine portion d'alcaloïde sous forme de combinaisons avec les acides gras, je la traitai par l'hydrate de plomb fraîchement précipité et j'abandonnai la masse à elle-même pendant quelques jours, en ayant soin de l'agiter de temps en temps. Pour éliminer plus complètement l'alcool, la liqueur fut évaporée de nouveau et puis agitée jusqu'à épuisement complet, avec du chloroforme. Les solutions chloroformiques furent distillées et le résidu fut traité deux fois avec de l'acide sulfurique dilué; celui-ci s'empara de la totalité de l'alcaloïde. En même temps je pus constater que la solution chloroformique concentrée déposa une assez grande quantité de cristaux, mélangés d'une matière brune. Ces cristaux lavés

---

1) L'examen chimique d'une plante cultivée eut pour résultat qu'elle contenait 62.6 p.c. d'eau et 1.4 p.c. de cendres; les feuilles en contenaient relativement 84.1 p.c. et 1.4 p.c. Tandis qu'on ne pouvait constater que quelques traces d'alcaloïde dans ces dernières, la racine en contenait une quantité assez considérable. L'alcaloïde tiré de 10 grammes de racine correspondait à 8.6 c.m³ de la solution $\frac{1}{10}$ n. de MAYER.

avec un peu de chloroforme, furent purifiés par des cristallisations réitérées dans l'eau et dans l'alcool dilué. Je donnerai à cette substance le nom de scopolétine.

La solution de l'alcaloïde dans un excès d'acide sulfurique, qui ne céda qu'une trace d'alcaloïde au chloroforme, fut sursaturée avec du carbonate de potassium, puis agitée de nouveau avec du chloroforme. Après la séparation de ce liquide par distillation, l'alcaloïde restant comme résidu fut dissous dans de l'acide sulfurique dilué; la solution décolorée par du charbon animal, fut de nouveau sursaturée avec du carbonate de potassium, puis agitée avec du chloroforme.

Il ressort de ce qui précède que d'accord avec M. Langgaard j'ai trouvé deux substances distinctes dans la racine de Scopolia Japonica à savoir 1°. une matière cristalline, qui est enlevée par le chloroforme en l'agitant avec une solution acide et 2°. un alcaloïde qui passe dans ce dissolvant, en traitant de la même manière une solution alcaline. Seulement j'ai réussi à obtenir ce dernier corps sous l'état cristallin et totalement incolore, ce que j'attribue à la circonstance favorable d'avoir pu opérer sur une assez grande quantité de matière. La substance, cédée par la solution acide au dissolvant nommé, se montra exempte d'azote, c'est à elle que j'ai donné le nom de scopolétine. Il me semble que l'alcaloïde obtenu par M. Langgaard d'une solution acide, a été un mélange.

SCOPOLÉTINE.

Cette substance se présente sous la forme de fines aiguilles ou de cristaux prismatiques plus massifs. Elle est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther, un peu plus soluble dans l'eau bouillante et dans le chloroforme, et à peu près insoluble dans la benzine et le sulfure de carbone bouillants. L'alcool chaud et l'acide acétique au contraire la dissolvent

en proportion assez considérable. Les solutions aqueuses et plus encore les solutions alcooliques de la scopolétine montrent une belle fluorescence bleue assez forte, qui vire un peu au violet par la sursaturation avec les acides et prend au contraire une teinte jaunâtre par l'addition d'un excès d'alcali.

La scopolétine se dissout très bien dans les solutions d'alcali; sa solution aqueuse colore faiblement en rouge le papier de tournesol. La solution jaunâtre alcaline prend une teinte d'un rouge-brun en contact avec l'amalgame de sodium, qui passe au rouge vin en agitant la liqueur avec de l'air.

Elle est presque totalement absorbée par le charbon animal même d'une solution alcoolique; on ne réussit pas facilement à en séparer l'alcaloïde par l'ébullition avec de l'alcool bouillant. En ajoutant de l'alcool absolu à une solution ammoniacale de la matière, on obtient un précipité cristallin, assez soluble dans l'eau et formant un liquide jaunâtre présentant une fluorescence bleue. Dans cette solution le chlorure aurique produit un précipité bleu-cobalt; l'azotate d'argent un précipité bleuâtre, le chlorure ferrique une couleur verte et un précipité vert-jaunâtre. Evaporée au bain-marie cette solution paraît ne laisser que de la scopolétine inaltérée.

En chauffant la solution ammoniacale avec de l'azotate d'argent, le métal est lentement réduit; ce phénomène se produit plus vite en y ajoutant de la potasse caustique. Une solution cuivrique alcaline est réduite de même par le chauffage avec la substance en question. La solution aqueuse aiguisée d'acide sulfurique dilué décolore facilement le permanganate de potassium en dégageant de l'acide carbonique.

La scopolétine dissoute dans l'acide acétique absolu est attaquée par le brome; il se forme alors un produit de substitution incolore cristallin, peu soluble dans l'eau, le chloroforme et l'éther, très soluble dans l'alcool.

Le point de fusion (non corrigé) est à 198° C. A une température plus élevée la scopolétine se volatilise et se sublime sous forme de fines aiguilles, donnant encore une

forte fluorescence bleue avec l'ammoniaque; enfin elle ne laisse point de cendres après la combustion totale. Elle ne perd pas d'eau de cristallisation à une température de 100°—110° C. La recherche de l'azote donne un résultat négatif.

La composition de la scopolétine fut déduite des analyses suivantes:

1. 0.2356 gr. de la substance, desséchée à 100°—110°, donnèrent 0.5290 gr. CO_2 et 0.0881 gr. H_2O.

2. 0.4334 gr. de la substance jaunâtre, cristallisée dans l'eau pure et desséchée à 100°—110°, donnèrent 0.9683 gr. CO_2 et 0.1624 gr. H_2O.

Ces chiffres conduisent à la composition centésimale consignée dans le tableau suivant, qui contient en même temps les formules s'adaptant aux résultats obtenus.

	1	2	Moyenne.	$C_{12}H_{10}O_5$	$C_{13}H_8O_4$	$C_9H_8O_4$	$C_{18}H_{14}O_8$
C	61.2	60.98	61.1	61.5	62.5	60.—	60.67
H	4.2	4.16	4.18	4.27	4.16	4.44	3.93
O	34.6	34.86	34.72	34.23	33.34	35.56	35 40

SCOPOLÉINE.

L'alcaloïde que j'avais purifié provisoirement en le décolorant par le charbon animal et en secouant sa solution alcaline avec du chloroforme, se sépara de sa solution très concentrée dans ce dissolvant aux bords du vase sous forme de cristaux fins, absolument blancs et puis sous celle d'une masse semi-cristalline légèrement jaunâtre, qui cependant revêtait de plus en plus un état cristallin plus déterminé. Les cristaux cependant à cause de leur ténuité ne se laissaient pas séparer mécaniquement de la matière sirupeuse environnante.

L'alcaloïde se dissolvait très bien et totalement dans les acides étendus. Ces solutions donnaient des précipités par les réactifs généraux employés dans l'étude des alcaloïdes [1]. Les alcalis en précipitaient la base sous l'état amorphe.

L'alcaloïde se fondait à une température située au-dessous de 100° C. en donnant un liquide clair, incolore ou légèrement rougeâtre. En le chauffant avec de l'acide sulfurique et en y ajoutant du dichromate de potassium ou du molybdate d'ammonium, on pouvait constater le dégagement d'une odeur ressemblant à celle de la Spirée et de l'aldéhyde benzoïque.

Une détermination de C et H faite avec cet alcaloïde encore impur donna les résultats suivants:

0.3580 gr. de la matière séchée pendant quelques heures à 105°—110° et fondue (en prolongeant le chauffage la masse continuait à perdre en poids par la volatilisation d'un peu d'alcaloïde) donnèrent 0.8635 gr. CO_2 et 0.2342 gr. H_2O ou 66.— p.c. C et 7.3 p.c. H.

Une autre portion de l'alcaloïde fut purifiée en la dissolvant de nouveau dans l'acide sulfurique dilué, en agitant la liqueur, décolorée par le charbon animal et rendue alcaline par du carbonate de potassium, avec du chloroforme. La solution donna après la distillation du dissolvant et par une évaporation spontanée ultérieure, un résidu consistant mais en partie seulement, en cristaux. Cependant la masse totale pouvait être réduite en une poudre blanche non cohérente.

2) 0.3359 gr. de l'alcaloïde séché et fondu à 110° donnèrent 0.8358 gr. CO_2 et 0.2370 gr. H_2O.

3) 0.2887 gr. de l'alcaloïde séché à 105°—110° donnèrent 13.7 c.c. d'azote, saturé de vapeur d'eau à 18° C. et sous une pression de 758 m.m. de mercure.

On déduit de ces données les chiffres suivants pour la composition en centièmes

---

1) Limite de sensibilité pour la liqueur de MAYER, environ $\frac{1}{15000}$.

		Tropéine de l'acide tropique $C_{17}H_{23}AzO_3$
C	67.9	70.58
H	7.84	7.95
Az	5.4	4.84
O	18.86	16.61

Bien que ces chiffres ne s'adaptent pas parfaitement à la formule $C_{17}H_{23}AzO_3$, ce qui était à prévoir dans une matière encore tant soit peu impure, ils ne me paraissent pas être en contradiction avec la présomption que la Scopolia contient une tropéine cristallisée.

J'obtins l'alcaloïde en très-petite quantité sous l'aspect de mamelons blancs, formés de petites aiguilles et sans qu'elles fussent imprégnées de la substance amorphe jaunâtre. La solution aqueuse de ces cristaux donnait avec le chlorure aurique un précipité jaune huileux, qui se dissolvait totalement ou en partie en chauffant la liqueur et se séparait après le refroidissement sous forme de cristaux luisants jaune-d'or; sous le microscope ils se présentaient comme des tablettes aux contours mal définis. L'acide chloroplatinique donnait un précipité glutineux; dans des solutions très étendues cependant on n'observait aucun trouble.

Puisqu'il est vraisemblable que l'alcaloïde obtenu, auquel je laisserai le nom de scopoléine, — nom donné par M. Langgaard à la matière amorphe et grise qu'il avait obtenue, — consiste en un mélange de diverses tropéines (peut-être de hyoscyamine et de hyoscine), je me suis abstenu de faire des expériences ayant en vue la séparation de celles-ci, attendu que la quantité de matière était trop petite à cet effet. Cependant j'ai réussi à démontrer par la réaction de l'eau de baryte sur l'alcaloïde, que la Scopolia Japonica doit contenir une substance congénère des alkéines naturelles des Solanées. En effet dans cette réaction j'obtins un acide, qui, autant que j'ai pu m'en assurer, possède en tous points les propriétés de l'acide atropique.

Un demi-gramme de scopoléine fut chauffé pendant quelques jours dans un matras scellé avec une solution de 1 gramme de baryte dans 30 grammes d'eau. En ouvrant le matras on pouvait constater une odeur de Spirée; la liqueur fut séparée par la filtration d'une petite quantité de résine qui s'était formée. Après y avoir ajouté un excès d'acide chlorhydrique, l'odeur de Spirée devint beaucoup plus forte et après quelque temps il se séparait des cristaux, qui par la recristallisation dans l'eau chaude devenaient totalement blancs et purs.

Ces cristaux possédaient les propriétés suivantes.

Ils ont l'aspect d'aiguilles plates, luisantes, incolores; ils sont peu solubles dans l'eau froide, facilement solubles dans l'eau chaude. L'alcool, l'acide acétique, l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone en dissolvent une grande quantité; la benzine bouillante, une quantité plus petite. Ils sont facilement solubles dans les alcalis aqueux. La solution aqueuse a une réaction acide et étant chauffée, exhale l'odeur de l'acide atropique (odeur de Spirée et d'acide benzoïque); elle donne un précipité blanc avec l'acétate de plomb; chauffée avec une solution ammoniacale d'azotate d'argent, elle ne réduit pas le métal, mais le phénomène se produit à un haut degré, si l'on ajoute un peu de potasse caustique. Une solution alcaline de chlorure aurique est de même réduite si on la chauffe avec la matière en solution. Je trouvai pour le point de fusion 104° C. (non corr.) et 105°.3 (corr.). La substance chauffée au-dessus de cette température se sublime en cristaux et ne laisse aucune trace de cendres. Ces propriétés sont celles de l'acide atropique, dont le point de fusion est situé à 106° C.

L'acide obtenu se dissolvait dans l'acide sulfurique concentré sans le colorer; le liquide prenait une teinte rouge-brun en y ajoutant un peu d'acide azotique [1]).

---

1) Plus tard j'ai eu l'occasion d'essayer cette réaction avec de l'acide atropique, provenant d'Europe. Cette substance se comportait en tous points

Le liquide, qui était séparé par le filtre de l'acide atropique précipité, fut rendu alcalin par de l'ammoniaque et agité avec de l'éther. Par l'évaporation spontanée de ce dissolvant j'obtins un résidu amorphe brunâtre, qui exhalait une odeur ressemblant à celle de l'aniline et qui ne présentait que des traces de cristallisation dans un exsiccateur. Sa solution dans l'acide chlorhydrique dilué se troublait par l'addition d'acide chloroplatinique, de chlorure aurique et de la liqueur de Mayer. La quantité de cette tropine probablement très impure ne suffisait pas à un examen plus approfondi.

SCOPOLINE.

La solution primitive, qui avait été traitée par de l'hydrate de plomb et agitée avec du chloroforme, déposa après un assez long repos une assez grande quantité d'un sédiment cristallin blanchâtre. Elle fut recueillie; en évaporant le liquide on obtint encore une petite quantité de la même substance. Après un lavage à l'eau froide elle fut purifiée par la cristallisation dans l'alcool dilué ou dans l'eau.

Cette matière, la scopoline qui se montra être le glucoside de la scopolétine, décrite ci-dessus, possède les propriétés suivantes.

Elle forme des aiguilles blanches, assez solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, insolubles dans l'éther et le chloroforme. La solution dans l'eau a une réaction neutre et ne réduit pas la liqueur cuivrique-alcaline à la température de l'ébullition; ce phé-

---

comme l'acide tiré de la scopoléine. L'acide tropique au contraire produisait un phénomène différent; en effet cet acide se dissolvait dans l'acide sulfurique avec une couleur rose presque imperceptible; le liquide restait incolore après l'addition de l'acide azotique.

nomène se produit facilement si la matière a été chauffée d'avance avec un acide minéral dilué. Si on la chauffe avec une solution argentique ammoniacale, la liqueur jaunit à la température de l'ébullition et dépose peu à peu de l'argent métallique. L'addition d'un peu de potasse caustique amène immédiatement et à un haut degré ce résultat. La matière se dissout dans l'acide azotique en le colorant en jaune. La solution jaune dans l'acide sulfurique a une fluorescence bleue. Enfin le point de fusion est situé à 218° C.

1) 0.4385 gr. de la substance séchée à l'air, donnèrent par la dessiccation à 105° C. 0.4100 de résidu et après la combustion 0.7608 gr. CO_2 et 0.1990 gr. H_2O.

2) 0.3393 gr. de la substance séchée à 120° C. donnèrent 0.3174 gr. de résidu; 0.5878 CO_2 et 0.1530 gr. H_2O, d'où l'on déduit pour la composition en centièmes:

	1	2	Moyenne.	$C_{24}H_{30}O_{15}$
C	50.6	50.5	50.55	51.6
H	5.4	5.36	5.38	5.37
O	44.0	44.14	44.07	44.03

La première analyse donna 6.5 p.c. d'eau de cristallisation. La formule $C_{24}H_{30}O_{15}, 2H_2O$ exige une teneur en eau de 6.45 p.c.

Je ne réussis pas à constater la présence d'azote dans la substance ni par un essai qualitatif ni par une analyse quantitative. En effet 0.3388 gr. de la substance séchée à 105° C. analysés suivant la méthode de M. Dumas ne donnèrent qu'une quantité minime de gaz (environ 0.2 p.c. en poids) dont je ne déterminai pas exactement le volume, puis qu'elle pouvait évidemment être attribuée à une faute inévitable de l'analyse.

0.8068 gr. de scopoline séchée à l'air furent bouillis assez longtemps avec de l'acide sulfurique dilué; après refroidissement complet le liquide fut filtré; il s'était formé un dépôt cristallin consistant en aiguilles. Le poids de ce produit de décomposition, après avoir été séparé par le filtre,

lavé à l'eau froide et séché, était de 0.3033 gr. ce qui correspond à 37.6 p.c. de la substance primitive.

Le liquide fut saturé par du carbonate de baryum puis filtré; par l'évaporation il laissa un résidu sirupeux blanchâtre. Puis qu'il contenait une combinaison barytique, probablement un composé de la substance soluble dans l'eau, je me suis abstenu d'une détermination exacte de cette substance; cependant en épuisant la masse par l'alcool fort je pus en séparer un résidu amorphe, à peine coloré en jaune et exempt de baryte, qui montrait le pouvoir réducteur du glucose et pesait 0.2561 gr.

Le total de ce résidu séché à 110° C. fut dissous dans 50 c.c. d'eau. Le titrage par la liqueur de Fehling donna pour résultat, que 10 c.c. de la solution sucrée correspondaient à 9.8 c.c. du liquide cuivrique. Si la matière avait été du glucose on aurait dû employer 9.76 c.c.

Une seconde expérience faite avec 1.2 gr. de scopoline, mais en employant de l'acide chlorhydrique dilué, donna 0.4571 gr. ou 38.1 p.c. du produit de décomposition insoluble.

Enfin je fis encore un dernier essai avec une certaine quantité de scopoline purifiée à part.

0.4135 gr. de cette substance, séchée dans un exsiccateur, furent chauffés à 155° C. et perdirent 0.0275 gr. ou 6.65 p.c. d'eau.

1.3035 gr. de la même substance bouillis avec 20 c.c. d'acide sulfurique à 10 p.c. donnèrent 0.4894 gr. de dépôt cristallin. Afin de recueillir la petite quantité du produit de décomposition, qui était restée dissoute, j'agitai le liquide avec du chloroforme. Ce liquide étant séparé de la liqueur aqueuse laissa après la destillation du dissolvant, encore un résidu cristallin pesant 0.0154 gr. J'avais donc obtenu en total 0.5048 gr. ou 38.73 p.c. du produit cristallin.

Le liquide séparé du chloroforme fut presque totalement saturé, chauffé, et après refroidissement complet dilué jusqu'à un volume de 100 c.c. J'en employais en moyenne 6.62 c.c.

pour réduire 10 c.c. de la liqueur de Fehling; d'où j'obtins par le calcul un chiffre de 0.772 gr. ou 59.2 p.c. pour la quantité de glucose.

Une autre fois j'obtins avec 0.6498 gr. de la même scopoline et par un traitement analogue, 35.3 p.c. du produit cristallin (Point de fusion 197°.5). Le liquide saturé par du carbonate de baryum, donna un résidu séché à 110° C. de 0.419 gr. = 64.5 p.c. dont 0.071 gr. furent extraits par la digestion avec un mélange d'éther et d'alcool et dont le reste dissous dans 50 c.c. d'eau, avait un pouvoir réducteur correspondant à 0.313 gr. de glucose.

Le produit cristallin, provenant de la décomposition de la scopoline par les acides minéraux étendus, et ayant l'aspect d'aiguilles totalement incolores, prend toujours une teinte grisâtre par la dessiccation. Il était facile de constater son identité avec la scopolétine. En effet son point de fusion était situé à 197°—198° C. et il produisait les mêmes réactions, que nous avons décrites ci-dessus et caractéristiques pour la scopolétine. La composition dérivée de l'analyse, menait au même résultat.

En effet 0.3213 gr. de la substance séchée à 100—105° C. donnèrent 0,7233 gr. CO_2 et 0.1170 gr. H_2O ce qui correspond à 61.41 p.c. de C. et 4.18 p.c. de H. (Les analyses antérieures avaient donné 61.1 p.c. de C. et 4.18 p.c. de H).

La décomposition de la scopoline par les acides s'exprime très bien par la formule suivante

$$C_{24}H_{30}O_{15}, 2H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{10}O_5$$

qui exige pour les proportions relatives des produits 60.6 p.c. de glucose et 39.4 p.c. de scopolétine.

La scopoline n'a pas la propriété de dilater la pupille, propriété qui appartient à haut degré à la scopoléine. Une goutte d'une solution de scopoléine à $\frac{1}{5000}$ produisit une action mydriatique prononcée chez un lapin et plus distincte encore chez l'homme. L'injection subcutanée de 0.100 gr.

de scopoline, exécutée sur un chien, n'avait d'autre effet que d'amener une somnolence de quelques heures.

La liqueur sirupeuse séparée de la scopoline cristallisée par le filtre, fut traitée par un excès de carbonate de potassium et de nouveau agitée avec du chloroforme. La solution chloroformique ne laissa après distillation, qu'une quantité insignifiante d'alcaloïde, sous forme d'un résidu amorphe, brun. La solution aqueuse étant sursaturée par un acide, évaporée et abandonnée à un repos prolongé donna encore une quantité assez considérable de scopoline.

Je n'ai pas poussé plus loin l'examen de la masse sirupeuse qui en était séparée; elle contenait à ce qu'il paraît une grande quantité de glucose et donnait encore à un haut degré les réactions des alcaloïdes; de même j'ai négligé le résidu brun contenant encore un peu d'alcaloïde et probablement de la tropine.

La présence dans la Scopolia japonica de la scopoline et de son produit de décomposition, puis d'un alcaloïde congénère des alkéines de l'acide tropique, donne à cette plante un haut intérêt. J'espère trouver l'occasion de m'en fournir de plus grandes quantités, afin de poursuivre mes recherches sur la constitution des corps chimiques nommés.

Il me semble douteux, que le glucoside de la Scopolia se rencontrât dans les autres Solanées thérapeutiques, vu que ces plantes aient déjà été l'objet de nombreuses recherches. D'un autre côté la présence d'une substance fluorescente dans l'Atropa belladonna pourrait être alléguée en faveur de la supposition que cette plante contient le même glucoside ou un corps analogue. J'ai l'intention de m'en assurer par un nouvel examen de la racine de Belladonne.

Tokio 1883.

Sur les alcaloïdes de la Macleya cordata (R. Br.).

PAR J. F. EIJKMAN.

La Macleya cordata, plante appartenant à la famille des Papavéracées croît partout au Japon sur les collines et les montagnes dans tous les endroits sauvages. Elle atteint une hauteur d'environ 2 m.; ses feuilles ont de 30 c.m. de long; la tige, la racine, les nerfs des feuilles et les fruits contiennent un suc laiteux de couleur orangée, qui en sort lorsqu'on y fait des incisions.

Afin d'évaluer la richesse en alcaloïde des divers organes de la plante, je les épuisai à l'état divisé par l'acide sulfurique étendu, je diluai les extraits d'un triple volume d'alcool, et après filtration je déterminai la quantité d'alcaloïde par un titrage avec la liqueur de MAYER $\frac{1}{10}$ normale.

Les précipités qui s'étaient formés purent être séparés par une macération avec de l'alcool en un iodure double soluble et un autre (iodure double de sanguinarine) insoluble dans ce dissolvant. Il ressortit de cette expérience que la teneur en alcaloïde de la racine et des feuilles (0.5—1.0 p.c.) égale à peu près celle du Chelidonium majus [1]).

---

1) DRAGENDORFF, Chemische Werthbestimmung einiger starkwirkenden Drogen, p. 100.

La proportion de sanguinarine (calculée pour les substances à l'état sec) était la plus forte pour les fruits, beaucoup moindre pour la racine et le moindre pour les feuilles. Au contraire l'autre alcaloïde, dont l'iodure double est soluble dans l'alcool, paraît dans les feuilles et la racine à quantité presque égale, surpassant un peu celle que je trouvai dans les fruits.

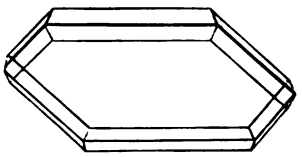
Pour isoler les deux alcaloïdes j'épuisai une assez grande quantité de la racine par de l'acide sulfurique dilué et de l'alcool; après avoir chassé l'alcool par la distillation je sursaturai la liqueur restante par de l'ammoniaque et je traitai le précipité séché par de l'éther tant que celui-ci se colorât encore en jaune. L'acide chlorhydrique produisit dans la solution éthérée un précipité de couleur écarlate, qui étant purifié se montra selon ses propriétés chimiques et physiologiques identique au chlorhydrate de sanguinarine. La matière insoluble dans l'éther fut extraite avec de l'alcool; après la distillation de ce dissolvant le résidu fut traité avec de l'acide acétique en faible excès et puis étendu d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se formât plus de précipité. De la solution filtrée je tirai un alcaloïde, qui à l'état pur présentait les propriétés suivantes:

MACLEYINE.

La macleyine est presque insoluble dans l'eau, les alcalis étendus et l'alcool froid; elle se dissout un peu mieux dans l'alcool chaud; les solutions ont une réaction alcaline. Quant à l'éther, ce liquide qui ne dissout que des quantités minimes de la matière cristallisée, se charge en beaucoup plus forte proportion de la substance récemment précipitée: en effet en ajoutant de l'ammoniaque en excès à une solution d'un sel de macleyine et en agitant la liqueur avec de l'éther, celui-ci s'empare facilement de l'alcaloïde; mais bientôt après la majeure partie de la base se sépare sous forme d'aiguilles conglomérées ou de prismes

plus au moins nets, tronqués ou arrondis aux bouts. La benzine ne dissout que peu de macleyine à la température ordinaire, beaucoup plus à celle de l'ébullition.

Le chloroforme dissout assez bien l'alcaloïde, surtout à une température élevée. De cette solution l'éther précipite la macleyine, qui en se séparant lentement, prend la forme suivante:



L'alcaloïde n'a pas de saveur; ses sels sont amers, ils ont un arrière-goût aigre et produisent une sensation de froid. Pour le point de fusion je trouvai 201° C. (non corr.). Il ne perd pas d'eau de cristallisation à 100° C. Une détermination approximative de la solubilité me donna le résultat suivant:

	Solubilité.
Alcool a 9 p.c.	1 : 900
Ether (officinel)	1 : 1000
Chloroforme	1 : 15.

L'analyse élémentaire me donna les chiffres suivants:

1) 0.31075	gr. de	matière	donnèrent	0.7749 gr. CO_2 et	0.15325 H_2O
2) 0.3030	„	„	„	0.7515 „ „ „	0.1488 „
3) 0.3107	„	„	„	0.7740 „ „ „	0.1505 „
4) 0.4528	„	„	„	16.69 c.c. d'azote saturé de vapeur d'eau à 22° C et sous une pression de 764 m.m. de mercure (corr.).	
5) 0.4691	„	„	„	17.2 c.c. d'azote saturé de vapeur d'eau à 23°.5 C. et 765 m.m. (corr.).	

d'où l'on déduit la composition suivante en centièmes:

	1.	2.	3.	$C_{20}H_{19}AzO_5$	$C_{40}H_{40}Az_2O_{10}$	$C_{21}H_{19}AzO_5$
C	67.98	67.64	67.94	67.98	67.80	69.31
H	5.48	5.46	5.38	5.38	5,65	5.20
Az	4.19	4.14	—	3.97	3.98	3.83
O	—	—	—	22.67	22.57	21.66

6) 0.302 gr. du chloroplatinate séché à 100° C. donnèrent 0.1396 gr. = 17.4 p.c. de platine. (Pt = 194.5).

La formule $(C_{20}H_{19}AzO_5 . HCl)_2 . PtCl_4$ exige une teneur en platine de 17.43 p.c.

La macleyine produit les réactions suivantes:

En contact avec de l'acide sulfurique récemment distillé un cristal se colore en jaune; bientôt cependant on observe des stries violettes partant du corps fixe, tandis qu'en même temps celui-ci prend une couleur presque noire. Si l'on emploie dans cette réaction l'alcaloïde en poudre, celui-ci se colore momentanément en jaune, mais l'acide prend immédiatement une teinte violette magnifique, qui après quelque temps, surtout par une élévation de température modérée (par exemple en chauffant au bain-marie) passe à la couleur vert-pré; à la fin on voit apparaître une couleur jaune brunâtre et la liqueur se décolore presque totalement.

Le contact avec des vapeurs d'acide azotique produit une magnifique couleur bleu-d'outremer. En passant quelques parcelles de l'alcaloïde par de l'acide sulfurique additionné d'un peu d'acide azotique, on observe une magnifique couleur bleue, qui peut devenir vert-foncé virant bientôt au brun, si la proportion d'acide azotique est un peu forte.

L'acide azotique d'une densité de 1.2 dissout la macleyine sans produire de coloration; celui d'une densité de 1.34 au contraire produit une couleur jaunâtre.

L'acide sulfurique contenant du sulfate ferrique la dissout en produisant les mêmes phénomènes que l'acide pur, mais la couleur bleue tire un peu plus au violet.

Par une élévation de la température celle-ci passe de même à une teinte verdâtre.

Une addition de dichromate de potassium à l'acide sulfurique tend à rendre plus intense la coloration bleue.

L'acide sulfurique contenant de l'acide molybdique produit des colorations pourpre-foncé, bleues et vertes.

Le chlorure ferrique ne donne aucune coloration et un mélange de ce sel et de ferricyanure de potassium n'est pas réduit par l'alcaloïde.

SELS DE MACLEYINE.

En se combinant aux acides la macleyine donne des sels incolores, qui autant que j'ai pu les examiner, peuvent tous prendre l'état cristallin; ceux qui sont solubles dans l'eau se séparent souvent sous l'état amorphe, après l'évaporation de leur solution chaude; ceux qui sont insolubles sont précipités soit sous l'état amorphe, soit sous la forme de petits cristaux souvent agglomérés en sphères ou en mamelons. Par la dessiccation plusieurs de ces sels, de même que l'alcaloïde précipité par les alcalis, éprouvent un retrait considérable. Les sels n'ont pas la propriété de se prendre en gelée. Leurs solutions se colorent peu à peu en jaune, surtout en étant chauffées et produisent des précipités par les réactifs généraux, servant à caractériser les alcaloïdes, comme $HgCl_2$, $K_2Cr_2O_7$, KI, CNSK etc.

Chlorhydrate se dépose de la solution neutre dans l'eau sous la forme de prismes à 4 —6 pans. Solubilité dans l'eau 1 : 140.

Jodhydrate. L'iodure de potassium produit dans les solutions de sels de macleyine un précipité blanc caillebotté, qui se contracte après quelque temps. Sous le microscope il a l'aspect de sphères cristallines; il se dissout très mal dans l'eau froide, beaucoup mieux dans l'eau chaude et dans

l'alcool. De la solution dans ce dernier dissolvant j'ai pu obtenir le sel sous forme de petits cristaux.

Sulfate neutre. Aiguilles incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, et présentant une réaction neutre. La solution dans l'eau, évaporée à 100° C. laisse un résidu corné, qui se dissout très facilement dans l'eau en formant une solution sursaturée, qui après l'addition d'une petite quantité d'acide sulfurique dilué, donne un précipité blanc, cristallin. Cette même propriété pouvait être observée dans le chlorhydrate.

Chromate. Le dichromate de potassium produit dans les solutions de sels de macleyine un précipité orangé, qui se dissout très bien dans l'eau et peut être obtenu sous la forme de prismes.

0.1914 gr. de ce sel séchés à 100° donnèrent 0.031 gr. de Cr_2O_3. La formule $(C_{20}H_{19}AzO_5)_2$, Cr_2O_7 exige 0.0316 gr. de Cr_2O_3. Le sel se dissout avec une couleur bleue magnifique dans l'acide sulfurique concentré.

Chloroplatinate. L'acide chloroplatinique produit dans les solutions de sels de macleyine un précipité blanc-jaunâtre, qui se dissout facilement par l'ébullition. Par la dessiccation à l'air le sel éprouve un retrait considérable et à cet état il ne se dissout que très peu dans l'eau.

1. 0.8313 gr. du sel séché à l'air perdirent à 100° C. 0.0255 gr. = 3.07 p.c. de H_2O.

2. 0.802 gr. du sel séché à l'air donnèrent 0.1396 gr. = 17.4 p.c. de platine.

3. 0.2926 gr. du sel séché à l'air perdirent à 110° C. 0.0095 gr. = 3.24 p.c. de H_2O.

La formule $(C_{20}H_{19}AzO_5,HCl)_2$, $PtCl_4 + 2H_2O$ exige une teneur en eau de 3.14 p.c.; au chloroplatinate anhydre de cette formule correspond un contenu en platine de 17.43 p.c.

Iodomercurate. L'iodomercurate de macleyine se forme par l'addition du sel correspondant de potassium à une solution de sel de macleyine. C'est un précipité amorphe, caillebotté, blanc, assez soluble dans l'alcool et fondant par l'ébullition en donnant une masse, ayant l'aspect du soufre liquide.

Thiocyanate. En ajoutant une solution de thiocyanate de potassium à une solution de sel de macleyine, on obtient un précipité blanc, qui se dissout par l'ébullition. La liqueur en se refroidissant dépose le sel sous forme de paillettes ou d'aiguilles groupées en étoiles.

Acétate. Sel soluble dans l'eau et l'alcool et cristallisant sous la forme de petits faisceaux ou d'aiguilles groupées en étoiles.

Oxalate acide. Si l'on chauffe l'alcaloïde avec de l'eau et un excès d'acide oxalique, le sel acide se dépose après le refroidissement de la liqueur sous forme de cristaux mamelonnés, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'eau chaude.

Tartrate acide. Aiguilles groupées en étoiles, peu solubles dans l'eau froide.

Picrate. Le picrate de potassium produit dans les solutions de sels de macleyine un précipité jaune, très peu soluble dans l'eau chaude et se colorant en bleu magnifique sous l'action de l'acide sulfurique concentré.

Benzoate. Ce sel forme des aiguilles longues, soyeuses, peu solubles dans l'eau, se dissolvant un peu mieux dans l'eau chaude et très bien dans l'alcool chaud. Il fond à 166° C. (non corr.) en formant un liquide rougeâtre.

En comparant la macleyine aux autres alcaloïdes plus connues des Papaveracées on est frappé de sa ressemblance avec la protopine de M. Hesse. L'analogie se retrouve surtout dans la manière caractéristique dont la base cristallise de ses solutions éthérées, dans la composition du chloroplatinate, etc. Le point de fusion {201° (non corr.) ou 205° (corr.)} de la nouvelle base concorde de même avec celui que [1]) M. Hesse a trouvé pour la protopine. Elle présente en même temps une pro-

---

1) Beitrag zur Kenntniss der Opiumbasen, Liebigs Ann. **200**, p. **117**; id. id. Supplementband VIII. Heft 3.

priété commune à quelques alcaloïdes des autres Papavéracées, qui forment des sels incolores, par exemple à la chélidonine, glaucopicrine, sanguinaria-porhyroxine, etc., c'est-à-dire de donner la coloration violette et verte avec l'acide sulfurique. La chélidonine ressemble encore sous ce rapport à la macleyine (et de même à la protopine, à la cryptopine et à la lanthopine) qu'elle est peu soluble dans l'alcool et l'éther et que son chlorhydrate est peu soluble dans l'eau; mais elle en diffère par son point de fusion peu élevé (130° C. suivant WILL) et par sa composition $C_{19}H_{17}Az_3O_3$. Ce chiffre élevé pour la teneur en azote cependant me semble un peu douteux, vu que toutes les autres bases analysées des Papavéracées n'en contiennent qu'un atome sur 1 mol. (1 Equiv.); c'est pourquoi je ne crus pas une nouvelle recherche pour éclaircir ce point, superflue.

Tokio, 1883.

Sur la composition de la chélidonine.

PAR J. F. EIJKMAN.

Dans ma note sur les alcaloïdes de la Macleya cordata j'ai émis le soupçon que la formule $C_{19}H_{17}Az_3O_3$ adoptée jusqu'ici pour la chélidonine ne représente pas la composition véritable de cette base et que le nombre d'atomes d'azote paraissant dans la formule est trop élevé. Ce soupçon s'appuyait sur l'analogie de la chélidonine avec les autres alcaloïdes des Papavéracées, qui ne contiennent qu'un atome d'azote dans la molécule.

M. WILL déduit de ses analyses [1]) pour la composition de la chélidonine les chiffres suivants:

C 67.4—68.1 p.c.
H 5.6 p.c.
Az 12.2 p c.

et obtient pour la teneur en platine du chloroplatinate 17.4—17.6 p.c. S'appuyant sur ces nombres il calcule la formule $C_{20}H_{20}Az_3O_3$ à laquelle on a substitué plus tard d'autre formules, afin de satisfaire à la loi des nombres atomiques pairs; parmi ces formules l'expression $C_{19}H_{17}Az_3O_3$ a été adoptée généralement par les auteurs des manuels de chimie.

---

1) GMELIN, Handbuch der organ. Chemie IV p. 1584. $C_{20}H_{19}Az_3O_3$ (GERHARDT) $C_{21}H_{19}Az_3O_3$ (GMELIN), $C_{19}H_{17}Az_3O_3$ (LIMPRICHT, Lehrb. 1197).

Mes recherches sur la composition de la chélidonine tant préparée au Japon que provenant de l'Allemagne, ont eu pour résultat que mes prévisions étaient fondées et que la base en question, de même que ses congénères, ne contient qu'un seul atome d'azote par molécule.

La chélidonine fut préparée en épuisant des racines concassées de chélidoine, originaires du Japon, par de l'acide sulfurique étendu et en précipitant l'extrait par l'ammoniaque. Le précipité lavé et séché fut bouilli avec de l'alcool aiguisé d'acide sulfurique; la liqueur filtrée, étendue d'eau, fut précipitée de nouveau par de la soude caustique. Pour éloigner la sanguinarine, le précipité séché fut lavé avec de l'éther; le résidu fut repris par de l'alcool additionné d'acide sulfurique; enfin la liqueur fut précipitée par de la soude caustique. La solution alcoolique de la base obtenue de la sorte me fournit par l'évaporation spontanée 2.5 à 3 gr. de chélidonine en cristaux nets, assez épais.

La matière obtenue se dissolvait dans l'acide sulfurique en formant d'abord un liquide incolore; mais bientôt on pouvait observer des stries brunâtres, virant peu à peu au violet foncé. En employant un acide un peu moins concentré, la coloration parut se développer avec une teinte plus belle. L'acide sulfurique, contenant une trace d'acide azotique, colorait l'alcaloïde en vert, tandis que l'acide azotique pur ne produisait qu'une coloration jaune.

Je trouvai pour le point de fusion 135—136° C. (non corr.). A cette température environ, l'alcaloïde se colorait en brun rougeâtre; en le chauffant plus fortement il prenait une teinte pourpre; en même temps il se formait un sublimé cristallin et on pouvait observer un développement de vapeurs ayant l'odeur de la méthylamine et de l'acide benzoïque.

Séchée durant quelques heures à 100° C., la matière ne perdit qu'une trace d'eau. D'après M. Will la chélidonine contenant une molécule d'eau de cristallisation, éprouve déjà à 100° C. une perte de 4.65—5.13 p.c.

Voici maintenant les résultats des analyses:

1) 0.3762 gr. d'alcaloïde donnèrent 13.5 c.c. d'azote, saturé de vapeur d'eau à 27° C. et sous une pression de 746 m.m. de mercure.

2) 0.4701 gr. d'alcaloïde donnèrent 17.6 c.c., d'azote saturé de vapeur d'eau à 27°.5 C. et sous une pression de 725 m.m. de mercure.

3) 0.3198 gr. de matière séchée à 100°—110° C. perdirent 0.0040 gr. d'eau; le reste donna 0.7470 gr. CO_2, 0.1604 gr. H_2O et 0.0014 gr. de cendres.

4) 0.3376 gr. de la même matière perdirent 0.0048 d'eau; le reste donna 0.7846 gr. CO_2, 0.1514 gr. H_2O et 0.0011 gr. de cendres.

0.8896 gr. de chloroplatinate, séchés à l'air perdirent 0.0281 gr. d'eau par un chauffage de quelques heures à 100°—105° C. et enfin à 110° C. et donnèrent 0.1501 gr. de platine.

De ces chiffres on déduit par le calcul 3.6 p.c. d'eau et pour le sel desséché 17.48 p.c. de platine. Ce dernier résultat est en accord parfait avec celui qui a été obtenu par M. Will; car en effet ce chimiste trouva 17.42—17.6 p.c. de platine dans le sel desséché. C'est pourquoi dans mes recherches postérieures j'ai cru inutile de faire d'autres dosages de platine.

Les analyses 3) et 4) donnant une différence de 0.6 p.c. pour le contenu en hydrogène, ne permettent pas de calculer une formule précise pour la chélidonine; il ressort cependant des analyses que cette base ne contient que 4 p.c. d'azote au lieu de 12 p.c.

Longtemps après avoir fait les analyses avec la chélidonine préparée par moi au Japon, je réussis à obtenir une quantité d'environ 10 grammes (A) de cette substance provenant d'Allemagne. C'est celle qui m'a servi aux recherches, dont je vais communiquer les résultats.

Afin de m'assurer que l'alcaloïde, ayant l'aspect d'une poudre blanche, était un corps unique, je le séparai en diverses portions et je soumis celles-ci à l'analyse, chacune séparément.

A cet effet une portion de la matière fut bouillie avec de l'alcool; la majeure partie (B) ne se dissolva pas. Après l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique et d'eau à la liqueur alcoolique, celle-ci fut employée à extraire une nouvelle portion de matière première. Cette fois elle se chargea d'une quantité d'alcaloïde beaucoup plus grande; celui-ci fut précipité de la solution étendue d'eau par de la soude caustique. Il se forma un précipité glutineux, qui étant agité avec de l'éther, s'y dissolva totalement. La solution éthérée, concentrée par la distillation fut soumise à l'évaporation spontanée et les cristaux qui se separèrent furent recueillis à part (C).

La partie restée après la digestion avec l'acide chlorhydrique et l'alcool, fut traitée par une quantité d'alcool et d'acide acétique insuffisante pour la dissoudre en totalité et de la solution obtenue et étendue d'eau l'alcaloïde fut précipité par de la potasse caustique. La substance séchée fut cristallisée dans le chloroforme et digérée avec de l'alcool pour éloigner un produit de décomposition jaune (probablement un produit d'oxydation). Je nommerai cette partie D.

Ce qui restait enfin après le traitement décrit en dernier lieu et sous le rapport des propriétés chimiques, n'offrant aucune différence avec les autres portions, fut macéré avec de la soude caustique, lavé longtemps à l'eau froide et employé à une détermination de l'eau de cristallisation.

1.2150 gr. de cet alcaloïde, séchés à l'air perdirent 0.0002 gr. pendant une journée sous l'exsiccateur; le poids resta constant durant les deux jours suivants; étant chauffée et fondue à environ 135° C. pendant plusieurs heures, la matière éprouva une perte de 0.0597 gr. et après avoir été soumise à une température de 140°—145° C. 0.0614 gr. en total. On déduit par le calcul de ces chiffres une teneur en eau de 5.05 p.c. pour la matière primitive ou de 5.23 p.c. pour la matière séchée.

Les dosages du carbone, de l'hydrogène et de l'azote furent exécutés en partie sur la matière sèche, en partie

partie sur la matière incomplètement desséchée; quelques analyses furent faites avec la substance séchée à l'air.

A. *Chélidonine primitive.*

5) 0.2635 gr. de matière, séchés longtemps à 100° C. perdirent 0.0009 gr., puis en chauffant à 120°—130° C. encore 0.0118 gr. et donnèrent 0.6122 gr. CO_2 et 0.1240 gr. H_2O.

B. *Chélidonine restée après le traitement à l'alcool.*

6) 0.3455 gr. séchés pendant deux heures à 100° C. perdirent 0.0006 gr. et donnèrent 0.8062 gr. CO_2 et 0.1830 gr. H_2O.

7) 0.3924 gr. séchés pendant une heure à 130° C. perdirent 0.0117 en se colorant en rouge-brunâtre et donnèrent 0.9064 gr. CO_2 et 0.1931 gr. H_2O.

8) 0.3500 gr. séchés pendant quelques heures à 130° C. perdirent 0.0168 gr. = 4.8 p.c. en prenant une teinte brunâtre. 0.2487 gr. du résidu donnèrent 0.5980 gr. CO_2 et 0.1296 gr. H_2O.

9) 0.2619 gr. de la matière séchée à l'air donnèrent 10.4 c.c. d'azote, saturé de vapeur d'eau à 23 C. et sous une pression de 758 m.m. de mercure.

10) 0.3713 gr. séchés pendant deux heures à 125° C. perdirent 4.3 p.c. en poids et donnèrent 14.3 c.c. d'azote saturé de vapeur d'eau à 25° C. et sous une pression de 757 m.m. de mercure.

C. *Chélidonine cristallisée dans l'éther.*

11) 0.3130 gr. séchés pendant trois heures à 100° C. perdirent 0.0016 gr. et donnèrent 0.7285 gr. CO_2 et 0.1560 gr. H_2O.

12) 0.2491 gr. séchés à 120°—130° C. perdirent 0.0098 gr. et donnèrent 8.55 c.c. d'azote saturé de vapeur d'eau à 19° C. et sous une pression de 761 m.m. de mercure.

D. *Chélidonine cristallisée dans le chloroforme.*

13) 0.3275 gr. donnèrent 12.4 c.c. d'azote saturé de vapeur d'eau à 22° C. et sous une pression de 758.3 m.m. de mercure.

14) 1.4534 gr. séchés pendant deux heures à 100° C. perdirent 0.0100 gr.; fondue à 135° C. la matière perdit encore 0.0496 gr. et puis chauffée à 160° C. encore 0.0123 gr. en tout 0.0719 = 4.96 p.c. 0.3901 gr. du résidu donnèrent 0.1894 gr. H_2O. (Le dosage du carbone échoua, parce que le tube à chaux sodée éclata par une dilatation trop forte du contenu).

Si à l'aide de ces données nous calculons la composition de l'alcaloïde sec, en supposant que la substance perdue par le chauffage n'était que de l'eau, nous arrivons aux résultats suivants:

	Poids de la matière.	C.	H.	Az.
1) Chélidonine préparée au Japon	0.3747	—	—	3.88 p.c.
2) „ „ „ „	0.3680	—	—	3.91 „
3) „ „ „ „	0.3184	63.98 p.c.	5.73 p.c.	—
4) „ „ „ „	0.3367	63.59 „	5.16 „	—
5) A. Chélidonine provenant de l'Allemagne	0.2635	63.4 „	5.76 „	—
6) B. „ „ „ „	0.3455	63.64 „	5.91 „	—
7) „ „ „ „ „	0.3924	63.— „	5.62 „	—
8) „ „ „ „ „	0.2612	62.44 „	6.04 „	—
9) „ „ „ „ „	0.2619	—	—	4.43 „
10) „ „ „ „ „	0.3713	—	—	4.27 „
11) C. „ „ „ „	0.3130	63.5 „	5.60 „	—
12) „ „ „ „ „	0.2491	—	—	3.93 „
13) D. „ „ „ „	0.3275	—	—	4.24 „
14) „ „ „ „ „	0.4094	—	5.66 „	—

La moyenne de ces chiffres correspond à plusieurs formules, ainsi que l'indique le tableau suivant:

	Moyenne.	$C_{19}H_{19}AzO_6$	$C_{38}H_{40}Az_2O_{12}$	$C_{20}H_{21}AzO_6$
C	63.36	63.84	63.86	64.7
H	5.68	5.32	5.62	5.66
Az	4.09	3.92	3.92	3.77
O	26.87	26.92	26.60	25.87

La concordance des analyses montre clairement, que la chélidonine analysée était un corps unique et la diminution en poids pendant la dessiccation peut à coup sûr être attribuée à une perte d'eau. Pour le point de fusion je trouvais toujours 135°—136° C. (non corr.). L'alcaloïde chauffé à 160° C. ne montra sous ce rapport qu'une différence insignifiante; en effet il commençait à se ramollir à 110° C. mais n'était entièrement fondu qu'à 132°—135° C. en formant un liquide incolore.

L'eau n'est en totalité éliminée de l'alcaloïde que très difficilement, même en le chauffant à des températures situées bien au-dessus du point de fusion. Les résultats communiqués ci-dessus prouvent que la perte en poids était de 0.2—0.7 p.c. à 100°—105° de 3—4.4 p.c. à 125° C. et qu'enfin en poussant le chauffage jusqu'à une dessiccation complète elle montait jusqu'à 4.96—5.05 p.c.

La formule $C_{19}H_{17}AzO_6 + H_2O$ exigerait une teneur en eau de 5.04 p.c. l'expression $C_{20}H_{19}AzO_5 + H_2O$ un contenu de 4.85 p.c. Quant aux chloroplatinates des diverses bases dont les formules s'adaptent à la composition de la chélidonine, ils exigent une teneur en platine.

de 17.3 p.c. (Pt = 194.5) ou de 17.5 p.c. (Pt = 197) pour la formule $(C_{19}H_{19}AzO_6,HCl)_2, PtCl_4$

de 17.9 p.c. (Pt = 194.5) ou de 18.1 p.c. (Pt = 197) pour la formule $(C_{19}H_{17}AzO_5,HCl)_2, PtCl_4$

de 17.43 p.c. (Pt = 194.5) ou de 17.62 p.c. (Pt = 197) pour la formule $(C_{20}H_{19}AzO_5,HCl)_2 PtCl_4$

Je rappelle que M. Will trouva 17.4—17.6 p.c. de platine, concordant très-bien avec le chiffre obtenu par moi (17.48 p.c.). La seconde formule, d'après ces résultats devrait être rejetée. A mon grand regret, le manque de substance et de tubes à combustion me forcèrent de remettre à plus tard l'analyse complète du chloroplatinate que j'avais en vue.

Tokio, 1883.

Sur les principes actifs de la Nandina domestica (Thunb.).

PAR J. F. EIJKMAN.

La Nandina domestica est une plante appartenant à la famille des Berbéridées; elle croît en Chine et au Japon et y est souvent cultivée pour orner les jardins. Elle atteint une hauteur d'environ deux mètres.

On attribue aux feuilles de cette plante si non des propriétés toxiques, au moins une action émétique et tous ses organes sont employés en médecine. Des feuilles et de la racine on prépare un extrait, auquel on attribue une foule de propriétés médicales.

La section transversale de la racine présente une teinte jaunâtre que je croyais pouvoir attribuer à la présence de la berbérine. Cependant les parties blanches du même organe ont comme les feuilles une saveur très amère, ce qui me fit soupçonner qu'elles contenaient encore un autre alcaloïde incolore; ce cas ne serait pas sans analogie, car dans d'autres plantes contenant de la berbérine on a trouvé des alcaloïdes incolores comme l'oxyacanthine, la hydrastine etc.

Un examen préalable me prouva que mes prévisions étaient fondées et il me fut facile d'isoler un alcaloïde presque blanc, soluble dans l'alcool et la benzine. Pour en préparer des quantités suffisantes je me vis contraint d'o-

pérer sur plusieurs kilogrammes de l'écorce [1]) de la racine.

Une certaine portion de la matière brute fut extraite par de l'eau; la liqueur avait la tendance de se colorer en brun à l'évaporation; le résidu obtenu par la concentration fut bouilli à diverses reprises avec de l'alcool. Après la distillation de ce dissolvant, la matière restante fut mélangée d'eau et d'ammoniaque qui déterminèrent la formation d'un précipité résineux; celui-ci fut agité plusieurs fois avec de l'éther.

Les solutions éthérées laissèrent après la distillation du dissolvant un résidu brun amorphe, qui fut traité par de l'acide acétique dilué. Comme l'alcaloïde, que je séparai de cette solution par l'addition d'ammoniaque, avait encore une couleur sensible, je le repris encore par l'acide acétique dilué et je décolorai la liqueur en ajoutant un peu d'acétate plombique et en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré; le liquide filtré, incolore fut soumis à la précipitation fractionnée par l'ammoniaque.

Une autre portion de la matière brute, séchée et concassée fut extraite par l'alcool; après la distillation de ce dissolvant on ajouta de l'ammoniaque et on enleva l'alcaloïde par l'agitation avec de l'éther. La solution obtenue laissa un résidu brun, dans lequel se formait, après un laps de temps assez considérable, un léger dépôt cristallin. On tâcha de séparer les cristaux de l'eau-mère brune et amorphe, mais la quantité en était trop minime pour la soumettre à une purification ultérieure et à un examen plus approfondi. L'alcaloïde amorphe fut purifié par l'acétate plombique et l'hydrogène sulfuré, comme je l'ai décrit ci-dessus. Ce n'est qu'en répétant la purification et en sacrifiant beaucoup de matière que je parvins enfin, à obtenir quelques grammes de l'alcaloïde parfaitement incolore, qui permettaient de pousser plus loin l'examen chimique de la base à laquelle je donnerai le nom de nandinine, rappelant le nom japo-

---

1) Cette écorce contenait 37.65 p.c. d'eau, 1.17 p.c. d'azote et 3.37 p.c. de cendres.

nais de la plante Nanten, dont on a derivé la dénomination scientifique de Nandinia.

La nandinine constitue une poudre amorphe, blanche qui à l'état humide a, de même que dans la solution aqueuse, la tendance de prendre une couleur foncée; on ne réussit à éliminer la matière colorante que par une purification répétée et avec une perte considérable de matière.

Elle est facilement soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et le chloroforme, de même que dans les acides étendus. Je ne réussis d'aucune manière à obtenir des sels cristallisés de la base, ni en soumettant les solutions neutres des sels à l'évaporation spontanée à l'air ou sous l'exsiccateur, ni en mélangeant une solution éthérée de la base à une solution éthérée de l'acide, etc. Un examen à l'aide du microscope ne décélait aucune trace de cristallisation. En exposant pendant longtemps une portion de l'alcaloïde dans un espace limité, à la vapeur d'acide chlorhydrique, je n'obtins pas de meilleur résultat.

La nandinine est vénéneuse; en effet M. Shimoyama trouva, que des grenouilles succombaient en subissant une injection subcutanée de 1—3 m.gr. de cette base.

La solution dans un acide étendu est précipitée par les réactifs généraux, qu'on emploie dans l'étude des alcaloïdes.

Les alcalis donnent un précipité blanc, soluble dans un excès considérable du réactif.

Le chlorure mercurique donne un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Le dichromate de potassium précipite la solution en jaune.

L'addition de tannine mène à la formation d'un précipité blanc, soluble dans un excès du réactif comme dans l'acide acétique dilué. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution dans de l'acide tannique, il se forme de nouveau un précipité, qui cependant disparaît derechef en ajoutant de l'acide tannique ou de l'acide acétique et reparaît ensuite à l'addition d'acide chlorhydrique.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Le réactif de Mayer donne un précipité blanc, soluble dans l'alcool.

L'iodure de cadmium et de potassium et l'iodure de bismuth et de potassium précipitent la solution en blanc.

L'acide platinichlorhydrique provoque la formation d'un précipité blanc jaunâtre.

L'acide picrique précipite la solution en jaune.

L'acide sulfurique en dissolvant l'alcaloïde se colore en rouge-violet. En ajoutant une petite quantité d'acide azotique la liqueur prend une teinte magnifique bleue. D'autre matières oxydantes, comme l'eau de chlore et l'eau de brome, le dichromate de potassium, le molybdate ammonique et même le chlorure ferrique produisent dans la solution sulfurique des colorations bleues ou vertes.

L'acide sélénique et l'acide tellurique ont une action analogue; sous leur influence la matière se colore d'abord en vert, puis en bleu indigo.

Le chloroplatinate de nandinine se colore dé même en bleu magnifique par l'action de l'acide sulfurique.

L'eau de chlore et l'eau de brome produisent une teinte verte avec la matière.

L'acide azotique la colore d'abord en vert, puis en brun.

1) 0.2990 gr. de l'alcaloïde séchés à 100—105° C. perdirent 0.0047 gr. La matière sèche (0.2943 gr.) donna 0.7473 gr. CO_2 et 0.1566 gr. H_2O.

2) 0.3133 gr. chauffés à 105° C. laissèrent 0.3091 gr. de matière sèche, qui donnèrent 0.7877 gr. CO_2 et 0.1658 gr. H_2O.

3) 0.3072 gr. de l'alcaloïde séché à 100° donnèrent 11.9 c.c. d'azote saturé de vapeur d'eau à 11° C. et sous une pression de 707.8 m.m., d'où l'on déduit pour la composition en centièmes :

	1.	2.	3.	Moyenne.	$C_{19}H_{19}AzO_4$
C	69.2	69.5	—	69.35	70.17
H	5.96	5.94	—	5.95	5.84
Az	—	—	4.28	4.28	4.31
O	—	—	—	20.42	19.68

1.004 gr. du chloroplatinate séchés à l'air, perdirent sous l'exsiccateur après quelques jours 0.0128 gr. Etant ensuite chauffés à 105° C. jusqu'à ce que le poids fût resté constant, ils perdirent encore 0.0398 gr. et laissèrent 0.1716 gr. de platine après la combustion, ce qui correspond à une teneur de 18.35 p.c. calculée pour la matière sèche (Pt = 194.5).

Le sel $(C_{19}H_{19}AzO_4.HCl)_2\,PtCl_4$ exige un contenu en platine de 18.35 p.c.

D'après la formule précédente la nandinine serait l'homologue de la hydroberbérine $C_{20}H_{21}AzO_4$.

Je ne réussis pas à séparer d'une manière satisfaisante la berbérine des extraits préparés avec l'eau ou l'alcool en ajoutant de l'acide chlorhydrique et en abandonnant le liquide à un repos prolongé. Cependant je pus en recueillir une quantité suffisant à constater sa présence de la manière suivante. J'ajoutai de l'ammoniaque à la liqueur, puis je l'agitai plusieurs fois avec de l'éther, enfin j'agitai de nouveau la liqueur rendue alcaline avec le chloroforme. En évaporant ce dissolvant et en ajoutant de l'acide sulfurique dilué au résidu et en recristallisant dans l'alcool les cristaux formés, enfin en précipitant de nouveau par l'acide sulfurique dilué la solution aqueuse, je pus obtenir une petite quantité de cristaux purs et jaunes, qui avaient l'aspect du sulfate de berbérine et présentaient les mêmes réactions avec les agents chimiques que cette substance.

Tokio, 1883.

Sur la présence de la berbérine dans l'Orixa Japonica (Thunb.)

PAR J. F. EIJKMAN.

L'Orixa Japonica, plante appartenant à la famille des Rutacées se trouve sur les hautes montagnes du Japon. Elle atteint une hauteur d'environ 10 pieds et fleurit au printemps. La partie ligneuse de la racine et de la tige est employée comme médicament en Chine et au Japon. On lui attribue des actions spécifiques dans plusieurs genres de maladies.

Pour m'assurer si la couleur jaune de la partie ligneuse du bois et de la partie ligneuse de la racine pourrait être attribuée à la présence de la berbérine, j'épuisai une quantité assez grande de la matière concassée par l'alcool; après la percolation, l'extrait fut traité par l'eau, qui en sépara une matière résineuse d'un jaune-brunâtre. A la liqueur filtrée et réduite à un petit volume, j'ajoutai de l'acide chlorhydrique et j'abandonnai le liquide à un repos prolongé. Les cristaux qui s'étaient séparés furent purifiés en les cristallisant dans l'eau ou l'alcool et en précipitant leur solution aqueuse par l'acide chlorhydrique.

La matière purifiée avait en tous points les propriétés du chlorhydrate de berbérine et parut être identique avec ce sel.

La résine, purifiée en la dissolvant à diverses reprises dans de l'alcool et en la précipitant par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, avait à l'état sec l'aspect d'une poudre jaune-grisâtre. Elle était insipide, sans odeur, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et les alcalis, insoluble dans l'éther.

Tokio, 1883.

Toutes ces notices phytochimiques ont été présentées à la Rédaction au mois de Mai 1884.

Sur les principes actifs de la Skimmia Japonica (Thunb.)

PAR J. F. EIJKMAN.

Le Skimmia Japonica, arbuste appartenant à la famille des Rutacées se rencontre partout au Japon. C'est une plante vénéneuse, sur laquelle on trouve les renseignements suivants dans la Flora Japonica de M. SIEBOLD:

»La plante est assez commune sur les montagnes boisées »dans les endroits ombragés. La hauteur est de 3—4 pieds »et elle a les branches inclinées vers le sol. Par la culture »elle atteint une hauteur plus considérable. Les fleurs paraissent aux mois de mars et d'avril et répandent, surtout le »soir, un parfum agréable rappelant celui de la Daphne »odora. Les fruits sont rouges et mûrissent en octobre. »Cependant une certaine variété de la plante cultivée a les »fruits blancs. Les feuilles ont une saveur âcre et aromatique. La plante est cultivée partout dans les jardins, et »auprès des temples à cause de sa belle floraison, agréable »parfum des fleurs et la beauté des fruits rouges. Les Japonais et les Chinois lui attribuent des propriétés vénéneuses."

Par les soins bienveillants de M. SHIMOYAMA je réussis à obtenir une quantité assez considérable de la plante, recueillie en janvier dans la province de Boshiou, dans les vallées ombragées de la montagne Kiyosoumi yama.

Par une distillation à la vapeur je pus obtenir environ 50—70 grammes d'une huile essentielle, limpide, ayant une faible teinte jaunâtre et une odeur particulière, rappelant celle des essences du Citrus bigaradia et de diverses espèces de Juniperus.

Elle avait une densité de 0.8633 à 20° C. était très soluble dans l'alcool et dans l'acide acétique en formant une liqueur faiblement opaline; elle déflagrait par le contact avec de l'iode et se colorait en brun rougeâtre par l'acide sulfurique. Par l'agitation fréquente avec une solution de bisulfite de sodium il ne se séparait qu'une petite quantité d'une masse butyreuse après un espace de quelques semaines. En agitant l'essence avec une solution de potasse caustique, son volume ne diminuait pas sensiblement; les deux couches liquides se coloraient en brun; l'addition d'une solution ammoniacale de sels d'argent n'avait d'autre effet qu'une réduction très faible.

Dans le polariscope de Soleil-Ventzke on obtint avec 1 décimètre de l'essence un angle de rotation à droite de 7°45'. En soumettant la matière à une distillation fractionnée et répétée, on pouvait la séparer en deux liquides distincts, dont le plus volatil passait en majeure partie à 170°—175° C. et le moins volatil entre 225° et 235° C. (non corr.).

Les fractions les plus volatiles étaient incolores, se coloraient en rouge-orangé par l'acide sulfurique et en rouge-brun violacé par le gaz chlorhydrique et s'épaississaient peu à peu à l'air libre.

0.2655 gr. d'une portion recueillie entre 170° et 178° C. donnèrent par la combustion 0.8436 gr. CO_2 et 0.2769 gr. H_2O, d'où l'on déduit pour la composition en centièmes:

	Expérience.	$C_{10}H_{16}$
C	86.7	88.2
H	11.6	11.8
O	1.7	—

Les fractions passant à une température plus élevée avaient une teinte jaunâtre ou verdâtre.

0.3872 gr. d'une portion distillée entre 225° et 235° C. donnèrent 1.1018 gr. CO_2 et 0.3574 gr. H_2O, ou en centièmes :

	Expériences.	$C_{10}H_{16}O$.
C	77.6	78.9
H	10.7	10.55
O	11.7	10.55

La matière, qui était restée dans l'appareil distillatoire et qui bouillait au-dessus de 250° C. se prenait en masse par le refroidissement; elle était à peine ou pas soluble dans l'eau, l'alcool, l'acide acétique et les essences légères de pétrole; au contraire elle se dissolvait très bien dans le chloroforme. Les résultats des analyses, bien qu'elles ne soient exécutées qu'une seule fois, montrent que l'essence brute contient peut-être en dehors d'un terpène (le skimmène), une matière camphrée. La nonyl-méthylkétone, paraissant dans l'essence de rue exige 77.9 p.c. de C, 12.94 p.c. de H et 9.41 p.c. de O. A un hydrate de terpine ayant la composition de $C_{10}H_{18}O$ correspondrait une teneur en carbone de 77.9 p.c., en hydrogène de 11.7 p.c. et en oxygène de 10.4 p.c.

Quant au terpène, celui-ci ne peut pas être identique avec l'hydrure de nonyle ni avec le nonylène, vu que la première substance contient 15.6 p.c. et la seconde 14.3 p.c. d'hydrogène.

A mon grand regret je n'ai pas eu jusqu'ici l'occasion de déterminer la densité de vapeur des matières obtenues.

SKIMMINE.

En préparant un extrait alcoolique du bois de Skimmia je réussis facilement à en tirer un corps cristallin particulier. J'en préparai une telle quantité que je pus la soumettre à une étude plus approfondie.

En chauffant l'extrait alcoolique avec une petite quantité d'eau, il se sépare une matière résineuse vert-noirâtre. De la liqueur restante, réduite à une concentration déterminée se sépare, après un repos prolongé, un dépôt cristallin considérable; la cristallisation dans l'alcool étendu et dans l'eau et l'emploi du charbon animal suffisent à purifier la substance et à l'obtenir sous forme d'aiguilles cristallines, parfaitement blanches.

Le nouveau corps obtenu de la sorte et que je nommerai skimmine est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool; il se dissout à peine dans l'éther et le chloroforme, mais au contraire en assez grande proportion dans les alcalis. La solution alcaline a une belle fluorescence bleue, mais cette propriété ne se reproduit pas dans la solution amère, aqueuse ou alcoolique. Le point de fusion est situé à 210° C. (non corr.).

La skimmine ne semble pas avoir de propriétés vénéneuses; en effet un chien étant soumis à une injection subcutanée de 0.1 gr. de matière dissous dans 5—6 c.c. d'eau par l'addition d'un peu de soude caustique, n'en éprouva d'autre effet qu'un malaise temporaire.

L'acétate de plomb basique produit un précipité blanc dans la solution de skimmine.

La solution aqueuse a une réaction neutre, ne réduit pas la liqueur de Fehling à l'ébullition et n'est ni précipitée ni altérée par la plupart des sels métalliques, y compris l'acétate plombique, le sulfate ferrique, le chlorure ferrique et le chlorure aurique. Les analyses, exécutées tant avec la matière séchée dans l'exsiccateur à la température de l'air ambiant qu'avec la substance chauffée à 130—135°, donnèrent les résultats suivants.

(NB. La skimmine séchée à l'air éprouva une perte en poids de 0.5 p.c. dans l'exsiccateur et ensuite de 3.96—4.2 p.c. à 130°—135°).

1) 0.2906 gr. de skimmine sèche donnèrent 0.5857 CO_2 et 0.1319 gr. H_2O.

2) 0.3150 gr. de skimmine sèche donnèrent 0.6287 CO_2 et 0.3150 gr. H_2O.

3) 0.3534 gr. de la matière desséchée pendant quelques jours dans l'exsiccateur donnèrent 0.6860 gr. CO_2 et 0.1597 gr. H_2O.

4) 0.3274 gr. de la même matière donnèrent 0.6382 gr. CO_2 et 0.1432 gr. H_2O.

d'où l'on déduit pour la composition en centièmes:

	1	2	3	4	Moyenne.	$C_{15}H_{16}O_8$
C	55.0	54.4	55.3	55.5	55	55.5
H	5.0	4.8	4.8	4.6	4.8	4.9
O	40.0	40.9	39.9	39.9	40.2	39.5

SKIMMÉTINE.

En chauffant la solution de skimmine avec les acides minéraux à la température de l'ébullition, il se sépare un corps cristallin, insoluble dans l'eau, la skimmétine, tandis que la liqueur restante montre des propriétés réductrices avec la liqueur de Fehling.

5.938 gr. de skimmine bouillis avec 35 c.c. d'acide sulfurique dilué (1 : 25) jusqu'à dissolution complète, puis chauffés dans un matras scellé pendant 6 heures au bain-marie donnèrent après le refroidissement 2.783 gr. = 46.8 p.c. de skimmétine.

La liqueur filtrée fut diluée jusqu'à ce qu'elle eût un volume de 100 c.c. 10 c.c. de ce liquide, dilués avec 50 c.c. d'eau furent titrés par la liqueur de Fehling. On employa en moyenne 8.2 c.c. de la solution cuivrique, ce qui correspond à 51.35 p.c. de glucose calculé pour la skimmine séchée à l'air.

80 c.c. de la liqueur filtrée furent traités avec du carbonate barytique et donnèrent 2.527 gr. ou 53.2 p.c. d'un résidu

brun-jaunâtre sirupeux, séché à 110° C., se dissolvant totalement dans 20 c.c. d'eau à 0.039 gr. ou 0.8 p.c. près. Si nous comptons ce résidu pour de la skimmétine, on arrive à la conclusion que 100 parties de skimmine donnent 47.6 p. de skimmétine et 52.4 p. (trouvé 51.35 p.c.) de glucose. La skimmine séchée à l'air, en se décomposant sous l'influence des acides, ne semble donc pas s'unir aux éléments de l'eau.

Le produit obtenu ayant l'aspect du glucose fut dissous dans l'eau et la solution fut décolorée par la digestion avec le charbon animal; la solution filtrée contenait 7.16 p.c. de glucose suivant la détermination du poids et 7.2 p.c. suivant la titration avec la liqueur de Fehling. 1 décimètre de cette solution montra dans l'appareil de Soleil-Ventzke une rotation à droite de 5°.2, d'où l'on déduit:

$$[\alpha] = \frac{5 \times 2 \times 100}{d \times 7.16} \times 0.346 = \frac{25.1}{d} = \frac{25.1}{1.026} = + 24^{\circ}.5$$ [1]).

Ce chiffre est environ la moitié de celui que M. Tollens a trouvé pour le glucose (58°.7 à 20° C.), ce qui s'expliquerait par un contenu en glucosane.

La skimmétine a l'aspect de cristaux aciculaires, incolores, presque insolubles dans l'eau froide, un peu plus solubles dans l'eau chaude. Elle se dissout aussi dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique glacial, très facilement dans les alcalis dilués sans les neutraliser. Les solutions aqueuses, alcooliques et alcalines ont une belle fluorescence bleue, phénomène, qui s'observe de même en dissolvant la matière dans l'acide sulfurique concentré. Elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, même à la température de l'ébullition. L'acétate de plomb basique produit dans la solution aqueuse de la skimmétine un précipité blanc, soluble dans l'alcool. La solution aqueuse, saturée à chaud est colorée en bleu par le chlorure ferrique, tandis que le chlorure aurique y produit une coloration rose, passant au bleu par le violet.

---

1) L'observation fut faite à la lumière d'une lampe à pétrole; la densité de la solution sucrée à 7.2 p.c. était de 1.026.

Pour la solubilité dans l'eau je trouvai 0.022 p.c. à 11° C., 0.03 p.c. à 23° C. et pour le point de fusion 223° C. (non corr.). En élevant la température au delà de ce terme la matière se sublime en formant des cristaux et se volatilise sans laisser aucune trace de cendres.

A 110° C. la skimmétine ne perd pas d'eau de cristallisation. Les analyses exécutées avec la matière séchée à cette température donnèrent les résultats suivants:

1) 0.3120 gr. donnèrent 0.7632 gr. CO_2 et 0.1068 gr. H_2O.
2) 0.3143 » » 0.7738 » » » 0.1011 » »
3) 0.2943 gr. d'un autre échantillon, obtenu d'une portion séparée de skimmine, et précipitée de la solution alcaline par l'acide chlorhydrique, donnèrent 0.7155 gr. CO_2 et 0.1000 gr. H_2O.

De ces données on déduit pour la composition en centièmes:

	1	2	3	Moyenne.	$C_9H_6O_3$
C	66.7	67.1	66.3	66 7	66.67
H	3.8	3.57	3.71	3.71	3.70
O	29.5	29.33	29.59	29.59	29.63

La décomposition de la skimmine par les acides étendus peut être représentée par l'équation:

$$\underset{\text{Skimmine.}}{C_{15}H_{16}O_8 . H_2O} = \underset{\text{Matière sucrée.}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Skimmétine.}}{C_9H_6O_3}$$

D'après cette équation le glucoside hydraté donnerait 47.3 p.c. de skimmétine et 52.7 p.c. de glucose, tandis que je trouvai 47.6 p.c. de skimmétine et 52.42 p.c. de glucose.

La formule $C_{15}H_{16}O_8 , H_2O$ exige 5.26 p.c. d'eau. Je trouvai dans la skimmine séchée dans l'exsiccateur 3.92—4.2 p.c. d'eau. D'après le résultat d'une seule expérience la matière séchée à l'air perdait 0.5 p.c. dans l'exsiccateur. On calcule donc pour le contenu total en eau 4.42—4.7 p.c. Probablement la skimmine séchée à l'air avait déja perdu un peu d'eau par efflorescence.

La skimmine et la skimmétine montrent une grande

analogie avec la scopoline et la scopolétine. Elles en diffèrent par les caractères suivants:

La skimmine est moins suluble dans l'eau froide que la scopoline; elle donne une solution jaune et une fluorescence bleu verdâtre avec l'ammoniaque, tandis que la solution de la scopoline dans l'ammoniaque est incolore et présente une fluorescence bleue. Le point de fusion de la scopoline est situé à 217° C., tandis qu'on trouve pour celui de la skimmine 210° C.

Quant aux deux autres corps, en outre que la composition chimique est différente (scopolétine: 61 p.c. C. et 4.2 p.c. H.; skimmétine 67 p.c. C. et 3.7 p.C. H.) et que les points de fusion offrent un écart considérable (scopolétine 193° C.; skimmétine 223° C.), on peut les distinguer surtout par ce caractère que la skimmétine ne réduit pas la liqueur de Fehling, tandis qu'au contraire ce phénomène se produit facilement avec la scopolétine.

En comparant la scopoline et la skimmine avec d'autres glucosides, on s'apperçoit qu'elles ont quelque analogie avec l'esculine et la daphnine; quant à la skimmétine elle semble être identique à l'umbelliférone. Ce fait me semble d'autant plus remarquable que l'extrait des diverses espèces de Daphné, dont les fleurs ont le même parfum que celles de Skimmia japonica, donnent de même que la daphnine de l'umbelliférone à la distillation sèche. La daphnine $C_{15}H_{16}O_9$ et son isomère l'esculine produisent par la décomposition sous l'influence des acides étendus de l'oxyumbelliférone $C_9H_6O_4$ (daphnétine et esculétine).

J'ai réuni dans un tableau qu'on trouvera à la fin de cette note, les caractères distinctifs de ces divers corps congénères, pour tant que j'ai pu les tirer des ouvrages scientifiques disponibles. On pourrait encore alléguer à l'appui de l'identité de la skimmine et de l'umbelliférone que leur point de fusion est le même (223°—224° C. pour l'umbelliférone suivant M.M. Tiemann et Reimer) et qu'on

observe dans les deux corps des phénomènes de fluorescence tout à fait identiques.

De même la scopolétine me semble, d'après ses propriétés, être un corps appartenant au groupe des dérivés de l'acide cinnamique, comme l'esculine, l'acide caféique, les acides féruliques, l'umbelliférone etc. Elle ne peut pas être identique à l'esculétine (point de fusion au-dessus de 270° C.) ou à la daphnétine (point de fusion 253°—256° C.) vu que la différence entre les points de fusion est très considérable, et que la scopolétine contient plus d'hydrogène que les autres corps nommés. Des recherches ultérieures mèneront peut être à ce résultat, que la scopolétine n'est autre chose qu'une méthyl-esculétine $C_{10}H_8O_4$ et que la décomposition du glucoside primitif, la scopoline, a lieu d'après une des équations suivantes:

$$2\ C_{24}H_{30}O_{15} = 3\ C_6H_{12}O_6 + 3\ C_{10}H_8O_4$$

ou

$$C_{16}H_{20}O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_{10}H_8O_4$$

qui exigeraient une production de 48.3 p.c. de glucose, chiffre différant très peu de celui que j'ai obtenu dans une de mes expériences sur la scopoline. (Voyez p. 180; 0.6498 gr. donnèrent 0.312 gr. ou 48.1 p.c. de glucose).

La monométhylesculine $C_9H_5O_3 . OCH_3$ préparée par M.M. Tiemann et W. Will fond à 184° C. et n'est pas colorée par le chlorure ferrique; la dioxy β méthylcoumarine de M.M. H. V. Pechmann et C. Duisburg fond à 235° C. et sa solution dans l'acide sulfurique n'est pas fluorescente.

S'il était démontré, que la scopolétine est un dérivé de la coumarine, on aurait dans la Scopolia japonica des corps avec les deux noyaux

$$C_6 . C{<}^{C}_{C} \text{ et } C_6 . C : C . C$$

dont le premier serait représenté dans l'acide tropique, dans l'alcaloïde la scopoléine et l'autre dans la scopoline et la scopolétine.

Quant à ce qui concerne les autres parties constituantes de la Skimmia Japonica, je ne puis donner à ce sujet que les notes provisoires suivantes.

J'ai pu séparer de la plante la skimmétine comme telle avec son point de fusion de 222°—223° C. (non corr.) mais il était assez difficile de séparer cette substance de plusieurs corps amorphes, en partie résineux.

En outre j'obtins un corps cristallisé blanc, fondant à 244° C. (non corr.), insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool, mais qui se dissolvait mieux dans l'essence légère de pétrole, l'éther et surtout plus facilement dans le chloroforme et l'acide acétique. Cette substance insoluble dans les alcalis ne montrait pas de fluorescence. La solution dans l'acide acétique se colorait en brun par l'acide sulfurique.

Le poison contenu dans la Skimmia n'a été obtenu jusqu'ici que sous la forme d'une substance amorphe brunâtre, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'eau bouillante et se dissolvant facilement dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Quelques milligrammes de ce corps dissous dans 1 c.c. d'eau tuaient des grenouilles en causant une paralysie presque totale.

	Composition à l'état anhydre			Point de fusion.	Liqueur al
	C	H	O		
Esculine / Daphnine } $C_{18}H_{16}O_9 + 2H_2O$	52.9	4.7	42.4	160° C.	Réd
				200° C.	Réd après l pro
Scopoline $C_{24}H_{32}O_{15} + 2H_2O$ ($C_{16}H_{22}O_{12}$)	50.6	5.4	44.0	217° C.	Point d
Skimmine $C_{18}H_{16}O_8 + H_2O$	55.—	4.8	40.2	210° C.	Point d
Esculétine / Daphnétine } Oxyumbelliférone $C_9H_6O_4$ Dioxycoumarine	60.6	3.36	36.04	au dessus de 270° C.	Réd
				253°—256° C.	Réd
Scopolétine $C_{12}H_{12}O_5$ ($C_{12}H_8O_4$)	61.1	4.2	35.7	198° C.	Réd
Skimmétine $C_9H_6O_3$	66.7	3.7	29.6	223° C.	Point d
Umbelliférone $C_9H_6O_3$	66.67	3.7	29.63	223°—224° C.	
Monométhylesculine / Dioxy β méthylcoumarine } $C_{12}H_8O_4$	62.5	4.17	33.33	184° C. / 235° C.	

$_2Cl_6$	$AuCl_3$	Solution aqueuse.	H_2SO_4	Solution dans les alcalis.	Atmosphère humide contenant de l'ammoniaque.
0	Bleu-verdâtre, réduction d'or à chaud.	Fluorescence bleue forte même dans une solution à 1 : 1.500.000.	—	Jaune avec fluorescence bleue.	Jaune doré.
ion bleue?	—	—	—	Jaune-doré.	—
d point de n; après l'é- coloration jaunâtre.	Point de réaction à froid; réduction d'or à chaud.	Incolore point de fluorescence.	Jaunit et se dissout à peu près incolore; faible fluorescence bleue.	Jaune pâle.	Incolore; après quelques jours coloration bleuâtre ou verdâtre.
d point de n; après l'é- coloration jaunâtre.	Point de réaction même à la température de l'ébullition.	Incolore point de fluorescence.	Solution incolore; faible fluorescence bleu-violacé.	Incolore.	Incolore; après quelques jours coloration bleu-verdâtre magnifique.
n vert-bleu- colorant en r les alcalis. ur bleue re- r l'addition	Coloration brun rougeâtre dans la solution chaude saturée; bientôt réduction d'or.	Saturée à froid la solution est incolore avec une faible fluorescence bleue.	Jaune pâle avec faible fluorescence bleue.	Jaune intense avec faible fluorescence.	Couleur-chair comme le sulfure de manganèse.
n verte se n rouge par ia.	—	Jaune.	Jaune.	Couleur orangée.	—
ecipité ître foncé.	Coloration en bleu; par l'ébullition on obtient un précipité floconneux vert ou gris noirâtre.	Incolore; fluorescence bleue.	Jaune avec fluorescence bleue.	Jaune doré; par la dilution avec l'alcool jaune verdâtre et avec une fluorescence bleue très forte.	Jaune doré.
nâtre.	Coloration en rose à chaud passant au bleu par le violet.	Incolore; fluorescence bleue.	Incolore; fluorescence bleue très intense.	Jaune-doré, par la dilution avec l'alcool presque incolore avec fluorescence bleue intense.	D'abord incolore; après quelque temps brunâtre.
—	—	Incolore; fluorescence bleue.	Fluorescence bleue.		
coloration.					
ution vert tense.		Point de fluorescence.	Jaune.		

L'action de l'acide azotique sur les amines, les acides amidés et les amides.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT [1]).

CHAPITRE III.

L'URÉE ET SES DÉRIVÉS MÉTHYLIQUES.

L'action de l'acide azotique sur l'urée, le corps le plus simple qui remplit la fonction d'amide aussi bien que celle d'acide amidé, semblait me présenter un intérêt tout particulier. L'acide amidoformique, dont elle est l'amide, est lui-même encore une amide, à savoir celle de l'acide oxyformique ou carbonique, il était donc nécessaire de se demander ce que deviendrait cet acide au moment où il serait formé par l'action de l'acide azotique sur l'urée. Se scinderait t'il en anhydride carbonique et ammoniaque, ou bien pourrait t'il subsister en se combinant à l'acide azotique, ou enfin se comporterait t'il comme les amides?

Dans le premier cas on pourrait obtenir: de l'anhydride carbonique et du protoxyde d'azote en volumes égaux, et de l'azotate d'ammoniaque; dans le second: du protoxyde d'azote, et le composé inconnu — l'azotate de l'oxyformamide ou azotate de l'acide amidoformique; dans le troisième: du

---

1) Suite de ce Recueil T. II p. 329—349.

protoxyde d'azote et de l'anhydride carbonique, dans le rapport de deux volumes du premier sur un du second.

Une expérience préliminaire, déjà mentionnée (T. II p. 333) avait montré, que l'urée donne avec l'acide azotique un mélange de protoxyde d'azote et d'anhydride carbonique en volumes égaux, tandis que la moitié de l'azote de l'urée est retrouvée à l'état d'azotate d'ammonium. La question semblait donc résolue en ce sens: que l'acide amidoformique se scinde, au moment où il se forme, en ammoniaque et en anhydride carbonique.

Or l'on sait que l'introduction de résidus d'hydrocarbures, au lieu d'atomes d'hydrogène, dans l'ammoniaque en modifie notablement les propriétés. La question ci-dessus posée tout en étant résolue pour l'urée elle même ne l'était donc nullement pour ses dérivés. Ceux d'entr'eux qui doivent lui ressembler le plus sont: la diméthylurée symétrique et la tétraméthylurée, parce qu'elles présentent, la première avec la méthylamine et la seconde avec la diméthylamine, le même rapport que l'urée présente avec l'ammoniaque, c'est-à-dire qu'elles contiennent deux groupes azotés égaux. La monométhylurée, la diméthylurée dissymétrique et la triméthylurée s'en distinguent en ce qu'elles contiennent chacune deux groupes différents. Dans le dernier cas il faut ajouter à la question: que devient l'acide amidoformique? cette autre: est-ce l'un des trois résidus AzH_2, $AzHCH_3$ et $Az(CH_3)_2$ qui fait vis-à-vis de l'autre exclusivement fonctionner le dérivé de l'urée comme amide, en présence de l'acide azotique, ou bien n'y a-t-il aucune différence sous ce rapport entre les trois résidus? On pourrait soulever une question analogue pour l'acide amidoformique lui-même, c'est-à-dire: lequel des deux dérivés méthyliques de cet acide se comportera-t-il le plus comme amide de l'acide carbonique? [1])

---

1) J'ai tâché de résoudre cette question en soumettant des sels de ces acides à l'action de l'acide azotique.

Pour le moment je me contente de mentionner un essai préalable avec le

J'espérais, au cas où l'acide amidoformique substitué se scinderait de la même manière que l'acide amidoformique lui-même, pouvoir trouver une réponse à ces questions par l'action de l'acide azotique, qui comme on l'a vu dans les chapitres précédents agit autrement sur les amides que sur les acides amidés.

Avec la monométhylurée on pourrait alors obtenir: soit de l'anhydride carbonique, du protoxyde d'azote (en volumes égaux) et de la méthylamine, soit les deux gaz dans le même rapport et puis de l'ammoniaque et de l'azotate de méthyle; soit enfin un mélange des deux gaz dans le même rapport, de plus un mélange d'ammoniaque et de méthylamine et l'azotate de méthyle.

Avec la diméthylurée symétrique on pouvait s'attendre à trouver de l'anhydride carbonique et du protoxyde d'azote en volumes égaux et puis de la méthylamine et de l'azotate de méthyle.

Avec la diméthylurée dissymétrique on pouvait avoir 1°. de l'anhydride carbonique, de l'ammoniaque et de la nitrodiméthylamine; 2°. un mélange de CO_2 et Az_2O en volumes égaux et de la diméthylamine; 3°. un mélange de protoxyde d'azote et d'anhydride carbonique et puis un mélange d'ammoniaque et de diméthylamine et de la nitrodiméthylamine.

---

diméthylamidoformate de chaux. En portant ce sel par petites quantités à la fois dans de l'acide azotique refroidi, une vive réaction a lieu, un gaz se dégage et des vapeurs blanches en grande quantité sont expulsées. En traitant la solution obtenue de la manière décrite pour la diméthylurée, je n'ai pu en isoler de la nitrodiméthylamine. Elle contenait cependant de l'azotate de diméthylamine; car j'ai pu en dégager une grande quantité de diméthylamine, que j'ai reconnue par la méthode de M. v. Romburgh. Il me semble donc que l'acide diméthylamidoformique, au moment où il se forme, se scinde en anhydride carbonique et diméthylamine. Cependant je répéterai cette expérience dans la saison froide avec de plus grandes quantités; je me suis servi maintenant de six grammes du sel. Un essai provisoire avec l'éther diméthylamidoformique m'a fait voir qu'avec lui il est bien difficile d'éviter une oxydation; même en refroidissant l'acide il arrive assez vite un moment où a lieu un dégagement tumultueux de vapeurs rouges. Je me propose de répéter aussi cette expérience.

Avec la triméthylurée on pouvait obtenir 1°. la nitrodiméthylamine, de la méthylamine et de l'anhydride carbonique; 2°. un mélange de CO_2 et Az_2O en volumes égaux et puis de la diméthylamine et de l'azotate de méthyle; 3°. ensemble tous les produits nommés en premier et en second lieu.

Avec la tétraméthylurée on pouvait s'attendre à trouver de l'anhydride carbonique, de la nitrodiméthylamine, et de la diméthylamine.

Comme on le voit la question se résoudrait dans la majorité des cas en mesurant ensemble le volume des gaz dégagés et en déterminant le rapport dans lequel ils se trouvent dans le mélange. Mais ici j'ai rencontré bien des difficultés et jusqu'ici je n'ai pas réussi à obtenir des résultats entièrement suffisants. Citons parmi ces difficultés: la solubilité des gaz dans l'acide azotique et dans l'acide sulfurique, l'entrainement de vapeurs d'acide azotique qui réagissent sur le mercure sur lequel ils sont recueillis, l'élimination complète de l'air de l'appareil, un échauffement local lorsqu'on opère sur de grandes quantités et tant d'autres que je n'ai pu vaincre toutes pour le moment. Pourtant je n'ai pas voulu différer plus longtemps cette communication, mais je m'abstiendrai de donner tous les chiffres et je ne parlerai surtout que des résultats qualitatifs, qui cependant permettent de se former une idée de la réaction.

Je décrirai en même temps les corps nouveaux, que j'ai dû me procurer, à savoir: la diméthylurée dissymétrique et son azotate et la triméthylurée.

En portant l'azotate d'urée dans de l'acide azotique je pus constater un refroidissement de la solution, mais bientôt la température monta et un dégagement de gaz commença à se produire; c'est pourquoi je plaçai l'appareil [1])

---

1) Je me suis servi de l'appareil représenté T. II, p. 341. Deux fois j'avais ajouté de l'azotate et laissé échapper les gaz. J'admettais alors que

dans de l'eau froide. 0.2148 gr. d'azotate fournirent en 24 heures 82 c.c. à 17° et 760 m.m. (corrigé); réduit à 0° j'ai trouvé 77.3 c.c., tandis que le calcul exige 77.8 c.c. J'y fis monter un morceau de potasse caustique humectée pour absorber l'anhydride carbonique. Il en restait 41.4 c.c. à 20° et 760 m.m. (corrigé); réduit à 0° j'ai obtenu 38.6 c.c. de protoxyde d'azote. Le gaz se dissolvait entièrement dans l'eau; dégagé de nouveau de cette solution par chauffage, il fut reconnu à ses propriétés. C'est l'expérience préliminaire que j'ai mentionnée plus haut. Dans une autre expérience j'ai évaporé l'acide, la réaction étant terminée, et j'ai trouvé une quantité d'azotate d'ammonium correspondant à peu près à la moitié de l'azote de l'urée employée, mais je n'ai pu retrouver les chiffres.

La monométhylurée fut préparée par l'isocyanate de potassium et le sulfate de méthylamine.

L'azotate pur, bien cristallisé, se fond entre 126° et 128° en dégageant un peu de gaz. Voici le dosage de l'acide azotique: 0.3439 gr. donnèrent (en les évaporant avec de l'eau de baryte à siccité, reprenant par l'eau chaude et y faisant passer un courant d'anhydride carbonique, évaporant de nouveau, reprenant encore avec de l'eau, filtrant, évaporant après avoir ajouté de l'acide sulfurique et chauffant jusqu'au rouge) 0.2902 gr. $BaSO_4$ correspondant à 0.156856 AzO_3H. Donc trouvé 45.61, calculé 45.98 % d'AzO_3H.

L'azotate porté dans l'acide azotique réel s'y dissout rapidement en faisant baisser la température; mais bientôt il se dégage beaucoup de gaz et toujours plus que deux molécules par molécule d'azotate. Dans le mélange j'ai trouvé toujours un volume plus grand de protoxyde d'azote que d'anhydride carbonique. En opérant avec de très petites

---

l'air avait été remplacé par le mélange et que l'acide en avait été saturé, puis j'ajoutais la quantité pesée, citée ci-dessus et je recueillis les gaz sur du mercure.

quantités et en refroidissant bien, l'excédant n'est cependant pas très grand.

En évaporant l'acide après la réaction, j'obtins un mélange des azotates de méthylamine et d'ammoniaque dans lequel le premier prédomine. J'ai démontré la présence de la méthylamine par la méthode de M. VAN ROMBURGH [1]). Je l'ai dégagée de son azotate par la potasse caustique et je l'ai dissoute dans l'alcool; en y ajoutant de la benzine dinitrobromée, également dissoute dans de l'alcool, une assez forte coloration jaune se produisit immédiatement. J'ai chauffé doucement et après le refroidissement il se forma un précipité cristallin assez abondant, qui recristallisé une fois de l'alcool avait le point de fusion de 78° de la dinitromonométhylaniline α. L'ammoniaque ne produisit rien de pareil dans ces circonstances, ainsi que l'a déjà observé M. VAN ROMBURGH (l. c.).

Pour reconnaître la présence de l'azotate de méthyle, une quantité d'environ 14 gr. d'azotate de méthylurée fut dissoute dans environ dix fois son poids d'acide azotique et laissée en repos pendant 24 heures; le ballon dans lequel se trouvait la solution fut placé dans de l'eau froide. Après ce temps la solution fut versée peu-à-peu dans de l'eau froide, environ 5 fois le poids de l'acide; ensuite le liquide fut chauffé lentement jusqu'à l'ébullition. Il passait alors outre l'eau un liquide incolore, plus dense, non miscible avec elle, ayant l'odeur des éthers azotiques. Le point d'ébullition de ce liquide, dont la quantité ne s'élevait qu'à environ un gramme et demi, se trouvait à 65° C. sans correction. Sa vapeur détone violemment quand elle est surchauffée. Lavé à l'eau à différentes reprises il donne en le saponifiant par la potasse de l'acide azotique qui peut aisément être reconnu. Il est donc suffisamment démontré qu'il se forme de l'azotate de méthyle.

Le liquide, dont l'azotate de méthyle avait été séparé

---

1) Ce Recueil T. II, p. 104.

par distillation, fut saturé avec de la soude, puis rendu alcalin par de la soude caustique et chauffé; ce qui passait fut recueilli dans de l'acide chlorhydrique faible. Après évaporation à sec j'ai laissé le mélange de chlorhydrate de de méthylamine et d'ammoniaque attirer l'humidité de l'air; le peu qui en restait à l'état solide fut séparé par filtration, dissous et précipité par le chlorure de platine. Le précipité fut lavé à l'eau et puis à l'alcool, jusqu'à ce que celui-ci ne fût plus du tout coloré.

Après l'avoir séché j'en ai dosé le platine. 0.525 gr. donnèrent 0.2319 gr. de platine, il contenait donc 44.17 % de Pt, exactement ce qu'exige le chlorure double de platine et d'ammonium. Il n'y a donc pas de doute sur la présence de l'ammoniaque dans le mélange des chlorhydrates.

La diméthylurée symétrique était préparée par l'isocyanate de méthyle et la méthylamine. Son azotate qui est hygroscopique semble subir un changement par la fusion, qui a lieu à environ 65° C. Porté dans l'acide azotique réel il ne donne pas de gaz au commencement, plus tard il s'en dégage, mais très lentement, un mélange d'anhydride carbonique et de protoxyde d'azote, dans lequel le dernier prédomine à ce qu'il me semble. Dans la solution se trouve de la méthylamine que j'ai pu en dégager après l'évaporation et reconnaître par la méthode de M. VAN ROMBURGH.

La quantité dont j'ai disposé n'était pas assez grande pour pouvoir séparer l'azotate de méthyle et le reconnaître avec exactitude.

La diméthylurée dissymétrique fut préparée [1]) en mêlant des solutions aqueuses d'isocyanate de potassium

---

1) J'ai encore voulu préparer la diméthylurée en faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther diméthylamidoformique. Je me suis procuré cet éther de deux manières, d'abord en mêlant une solution éthérique de diméthylamine avec de l'éther chloro-formique; plus tard j'ai suivi la méthode de M. SCHREI-

et de sulfate de diméthylamine, puis en évaporant le mélange à siccité et en épuisant le résidu par l'alcool absolu.

Elle cristallise très bien, tant de sa solution aqueuse, que de sa solution alcoolique, en grands cristaux durs, d'un goût fortement sucré. Elle ne se dissout que peu dans l'alcool froid et beaucoup moins dans l'éther. Son point de fusion est très élevé, comparé à ceux des autres dérivés méthyliques de l'urée, à savoir à 180°.

NER *) consistant dans l'emploi d'une solution aqueuse de diméthylamine.

L'éther diméthylamidoformique est un liquide incolore à odeur ressemblant à celle de la menthe et d'un goût acre. Il bout à 145° sous une pression de 756 mm. à 17°.5 ou à 147° sous une pression de 760 mm. à 10°.5. Le thermomètre était entièrement plongé dans la vapeur. Le poids spécifique est de 0.97 à 17°.5 et de 0.9725 à 15°.

Il attire un peu l'humidité de l'air ce qui abaisse le point d'ébullition.

Voici le résultat de l'analyse.

0,4462 gr. donnèrent 0,3811 H_2O et 0.8312 CO_2 donc:

Calculé.		Trouvé.
51.28	C	50.80
9.40	H	9.49

Je l'ai chauffé d'abord avec une solution aqueuse d'ammoniaque jusqu'à 180° pendant 16 heures. La plupart des tubes ont éclaté; le contenu de ceux qui avaient résisté, fut évaporé au bain-marie, mais ne fournit aucune trace de diméthylurée.

Je l'ai chauffé alors avec une solution alcoolique d'ammoniaque à 180° ou 190° pendant quelques journées. Les tubes qui avaient résisté contenaient un peu d'un corps cristallisé en fines aiguilles, que je récoltai sur un filtre. Le liquide ne laissait après évaporation aucune trace de diméthylurée. Les cristaux furent lavés avec de l'éther dans lequel ils étaient insolubles. Ils se volatilisaient en quelques instants au bain-marie. Ils se dissolvaient aisément dans l'eau et en ajoutant du chlorure de baryum à cette solution elle restait d'abord limpide, mais après quelque temps de repos à la température ordinaire ou en la chauffant elle se troubla et déposa un précipité blanc, qui n'était autre chose que du carbonate de baryum. Il semble donc que ces cristaux se composent d'un carbaminate d'ammoniaque.

Dans les deux cas cités une grande quantité de l'éther diméthylamidoformique fut retrouvé intact.

D'après ces résultats je serais tenté d'admettre que l'éther diméthylamidoformique ne se comporte pas ou peu comme un éther composé, du moins dans les circonstances où j'ai opéré; je continue cet examen.

*) J. f. pr. Ch. 21 (1880), S. 124.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants:

0.228 gr. donnèrent 0.1874 gr. H_2O et 0.3408 gr. CO_2
0.2264 „ „ 61 c.c. d'Az à 12° et 758.5 m.m. à 9°.

Calculé.		Trouvé.
40.90	C	40.76
9.09	H	9.13
31.81	Az	31.83

Elle donne avec une molécule d'acide azotique une combinaison, qui cristallise en de très grands cristaux, tant de sa solution aqueuse que de sa solution alcoolique. Ce corps fond à 101°. J'ai dosé l'acide azotique, d'abord par titrage; 0.1816 gr. exigeaient 19.8 c.c. d'une solution de soude caustique dont chaque centimètre cube correspondait à 0.003833 gr. d'acide azotique. J'ai donc trouvé 41.7 %, le calcul exige la même quantité. Je l'ai dosé encore de la manière décrite pour l'azotate de monométhylurée 0.4162 gr. donnèrent 0.322 $BaSO_4$ correspondant à 0.1741 AzO_3H, donc trouvé 41.8 %.

L'azotate se dissout dans l'acide azotique avec absorption de chaleur, mais bientôt une vive réaction se manifeste, la température monte et il se dégage un gaz. En refroidissant pour empêcher l'échauffement et en prenant les précautions indiquées dans la note page 219, j'ai obtenu une fois avec 0.1784 gr. 28 c.c. d'anhydride carbonique à 16°.5 et 758 m.m. à 19° ce qui fait après réduction à 0° et 760 m.m. 26.25 c.c. tandis que la théorie exige 26.28 c.c. Le gaz fut totalement absorbé par un morceau de potasse humecté. Une autre fois lorsque la solution dans l'acide s'était légèrement échauffée, le gaz contenait un peu de protoxyde d'azote.

Après la réaction j'ai versé peu-à-peu la solution acide dans cinq fois son poids d'eau froide, j'ai neutralisé l'acide par du carbonate de sodium et j'ai épuisé la liqueur par de l'éther. Après une lente distillation de l'éther j'obtins un corps incolore, en magnifiques cristaux, quelquefois de 5 centimètres de long, se fondant à 58°. Je n'ai pu retirer de la liqueur aqueuse toute la quantité qu'elle en contient;

même après l'avoir agitée 8 à 10 fois avec de l'éther elle en contenait encore [1]). D'ailleurs le corps est entraîné en partie par les vapeurs de l'éther et passe même après l'évaporation de celui-ci au bain-marie à une température bien inférieure à 100°. Il se volatilise entièrement et même assez rapidement à la température ordinaire.

Voici le résultat de l'analyse élémentaire:

0.496 gr. donnèrent 0.3027 H_2O et 0.4839 CO_2
0.2182 „ „ 60.2 c.c. d'Az à 19°.5 sous une pression de 762 m.m. à 18°.5

Calculé.		Trouvé.
26.66	C	26.60
6.66	H	6.78
31.11	Az	31.62

C'est la nitrodiméthylamine que j'ai déjà obtenue de différentes manières [2]), citées dans le courant de ce mémoire.

La nitrodiméthylamine se dissout facilement dans l'eau, l'alcool, l'éther et la benzine. Elle distille avec les vapeurs d'eau. Elle donne par la réduction, de la diméthylamine et un corps liquide très volatil, qui réduit la liqueur de FEHLING à chaud. Je n'ai pas encore pu obtenir ce produit de réduction en assez grande quantité permettant de le reconnaître indubitablement pour la diméthylhydrazine; cependant dès que j'aurai trouvé les meilleures conditions pour la réduction, je ne manquerai pas d'en fournir les preuves.

---

1) Ce dont on peut s'assurer facilement en distillant le liquide, et en traitant l'eau qui a passé par de l'acide acétique et du zinc. En distillant alors, après avoir ajouté un excès de potasse, on obtient un liquide aqueux, qui réduit la liqueur de FEHLING à chaud.

2) Je n'ai pu l'obtenir par l'action de l'ammoniaque sur l'azotate d'éthyle. M. VAN ROMBURGH l'ayant obtenue plus tard (Ce Rec. T. III, p. 9) par l'action de l'acide azotique (1.48) sur la sulfophényldiméthylamide, il a répété le dosage d'azote et a trouvé un meilleur chiffre; il a en outre déterminé la densité de vapeur, qui s'accorde avec la théorie, et le point d'ébullition (l. c. p. 10).

La triméthylurée fut préparée en mêlant des solutions éthériques d'isocyanate de méthyle et de diméthylamine [1]).

---

1) J'ai d'abord voulu me procurer ce corps d'une autre manière pour éviter la préparation de grandes quantités de l'isocyanate de méthyle, corps très désagréable à manier, ainsi qu'on le sait. Je voulais me servir dans ce but du chlorure de l'acide diméthylamidoformique, obtenu par MM. MICHLER et ESCHERICH. Ber. d. d. Ch. Ges. XII, p. 1162; mais je n'ai pas obtenu ce corps à l'état pur, il était toujours mélangé de tétraméthylurée, que je n'ai pu en séparer par des distillations fractionnées.

J'attribue, du moins en partie, cette mésaventure à ce que je n'ai pas travaillé avec d'assez grandes quantités. A en juger par leur communication MM. MICHLER et ESCHERICH doivent avoir eu des quantités énormes, puisqu'ils disent que deux litres de benzine refroidie furent saturés d'oxychlorure de carbone et que cette opération fut répétée quelques fois. Or l'oxychlorure de carbone est très soluble dans la benzine, surtout si celle-ci est refroidie. La solution de 20 % qu'on trouve dans le commerce n'est nullement saturée et deux litres de cette solution en contiennent déjà 400 gr. Moi je n'ai opéré qu'avec 200 gr. d'oxychlorure. En outre il m'a été impossible de suivre exactement les indications de ces MM.; ils parlent de la réaction d'une amine très diluée, mais n'indiquent pas quelle substance ils ont employé dans ce but et disent qu'ils ont saturé la solution saturée de l'oxychlorure dans la benzine avec de la diméthylamine. Après la réaction ils distillent la benzine et obtiennent un résidu oléagineux; mais en faisant réagir la diméthylamine sur l'oxychlorure de carbone, on obtient en même temps du chlorhydrate de diméthylamine, qui se sépare à l'état solide et forme une masse imprégnée de benzine. J'ai donc toujours filtré à l'abri de l'air et lavé avec de la benzine avant la distillation. Une petite quantité de chlorhydrate de diméthylamine se dissout dans le liquide et un lavage à l'eau est donc nécessaire.

J'ai répété quelques fois l'expérience en la variant. J'ai pris p. e. une solution de 10 % de $COCl_2$ dans la benzine et en refroidissant avec de la glace, j'y ai fait arriver la diméthylamine bulle par bulle en agitant continuellement et j'ai pris soin qu'elle ne fût pas en excès, mais malgré ces précautions il s'était formé une assez grande quantité de tétraméthylurée.

Après une douzaine de distillations je n'avais plus que quelques gouttes passant avant 169° et contenant de la benzine. La partie bouillant à 169° avait un poids spécifique de 1.164 à 15°. Le dosage de chlore indiquait 31.25 % au lieu de 33.48; 0.199 gr. donnèrent AgCl 0.2466 gr. et Ag 0.0036 gr. La seconde partie bouillait à 169°.5; le poids spécifique était de 1.154 à 15°; la troisième bouillait à 170° et avait le poids spécifique 1.144 à 15°;

Elle cristallise de sa solution éthérique en de très beaux cristaux. Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, un peu moins dans l'éther et dans la benzine. Elle attire fortement l'humidité de l'air. Son point de fusion est à 75°.5; elle distille à ± 232°.5 (corrigé) sous une pression de 764.5 m.m. à 20°, mais en se décomposant légèrement à ce qu'il me semble.

Voici les résultats de l'analyse élémentaire:

0.381 gr. donnèrent 0.3364 H_2O et 0.6586 CO_2
0.182 „ „ 42.5 c.c. d'Az à 13°.5 sous une pression de 759.5 m.m. à 9°.

Calculé.		Trouvé.
47.15	C	47.14
9.80	H	9.81
27.45	Az	27.47

Je n'ai pas réussi jusqu'ici à en obtenir un azotate cristallisé. La solution dans la quantité nécessaire d'acide azotique faible placée dans le vide en présence d'anhydride

---

le dosage de chlore indiquait 29.74%, car 0.2324 gr. donnèrent 0.276 gr. AgCl et 0.0026 gr. Ag.

Les dernières distillations furent exécutées sous une pression de 766 mm à 9°; la colonne de mercure du thermomètre se trouvant entièrement dans la vapeur.

Dans toutes les fractions se déposaient quelques fines aiguilles d'un pouvoir réfractif égal à celui du liquide, de sorte qu'on ne les voyait qu'après avoir vidé les flacons; je ne les ai pas examinées plus exactement.

N'ayant pas réussi à séparer par des distillations répétées le chlorure absolument pur, je ne l'ai pas soumis à l'action de la monométhylamine. Supposant que l'impureté ne serait autre chose que de la tétraméthylurée, je l'ai employé comme tel pour la préparation de ce dernier corps. Cette supposition est confirmée par le poids spécifique de la tétraméthylurée qui est plus faible et par le point d'ébullition qui est situé plus haut, que ceux du produit cité. D'ailleurs il s'est totalement transformé en tétraméthylurée.

La benzine employée contenait un peu du chlorure entraîné par elle dans la distillation au bain-marie. J'y ai fait passer un courant d'ammoniaque qui produisit un précipité. Après la distillation de la benzine, j'ai fait recristalliser le résidu par l'alcool et j'ai obtenu un peu d'un corps fondant à 180°, probablement la diméthylurée dissymétrique.

phosphorique et de chaux n'a pas donné trace de cristaux après quelques semaines. Une autre quantité très minime, qui avait séjourné pendant quelques mois dans un exsiccateur, contenait quelques aiguilles très hygroscopiques. J'ai transporté ces aiguilles dans l'autre quantité, qui d'abord était refroidie par un mélange de glace et de sel, mais elles s'y dissolvaient sans en produire la cristallisation.

Portée dans l'acide azotique réel la triméthylurée donne lieu à un dégagement de chaleur considérable, sans qu'il se dégage tout de suite des gaz. Il faut donc bien admettre qu'elle donne une combinaison avec cet acide. En évitant, par un refroidissement, autant que possible l'élévation de la température de l'acide j'ai observé que plus tard commence un dégagement de gaz très lent; j'ai pu recueillir après 24 heures environ, un volume un peu plus grand que celui qu'exige une molécule de gaz par molécule d'urée. Il se composait pour la majeure partie d'anhydride carbonique. Il se forme en outre de la nitrodiméthylamine, que j'ai pu séparer par la méthode décrite pour la diméthylurée dissymétrique. J'ai cru observer en même temps l'odeur de l'azotate de méthyle, mais je n'ai pas réussi à isoler ce corps, les quantités de la triméthylurée sur lesquelles j'ai opéré ayant été trop petites et les difficultés dans ce cas plus grandes qu'ailleurs.

Une autre quantité de triméthylurée traitée avec l'acide a été évaporée à siccité; j'ai obtenu de l'azotate de méthylamine cristallisé, déliquescent, mais moins qu'une molécule par molécule de l'urée. La méthylamine fut reconnue par la méthode de M. VAN ROMBURGH, citée à la page 221.

La tétraméthylurée fut préparée par la méthode de M.M. MICHLER et ESCHERICH (Ber. d. d. ch. Ges. XII p. 1164); c'est-à-dire en faisant passer un courant de diméthylamine par une solution du chlorure diméthylamidoformique dans la benzine; seulement j'ai employé beaucoup plus de benzine que ces Messieurs, parce qu'une filtration est très dif-

ficile et cause une perte considérable si l'on ne se sert que d'un volume égal.

La tétraméthylurée bouillait à 177°.5 sous une pression de 766 m.m. à 8° (thermomètre entièrement dans la vapeur). Son poids spécifique était de 0.972 à 15°.

Je l'ai mêlée à la quantité exigée d'acide azotique faible et placée dans le vide sur de la chaux. Après quelques mois elle était encore liquide, mais comme on le verra j'ai des raisons pour admettre que c'était bien l'azotate et que celui-ci est liquide.

Versée dans l'acide azotique réel la tétraméthylurée donne tout d'abord lieu à un dégagement de chaleur considérable; plus tard il se dégage de l'anhydride carbonique. J'ai obtenu en outre la nitrodiméthylamine, que j'ai séparée de la manière décrite pour la diméthylurée.

Une autre quantité de tétraméthylurée traitée avec l'acide azotique et évaporée ensuite à siccité au bain-marie a fourni l'azotate déliquescent de diméthylamine, mais moins qu'une molécule par molécule de l'urée. J'ai reconnu la diméthylamine par la méthode de M. van Romburgh [1]), c'est-à-dire au moyen du chlorure de picryle, avec lequel elle donne une trinitrodiméthylaniline se fondant à 138°.

Le liquide, dont j'ai parlé plus haut, qui devait être l'azotate de la tétraméthylurée, fut versé aussi dans de l'acide azotique réel; il n'y eut pas de dégagement de chaleur, mais bientôt le dégagement d'anhydride carbonique commença et je pus isoler de la solution la nitrodiméthylamine. C'est pour ces deux raisons que je crois que c'était bien l'azotate.

Il me semble que des résultats obtenus on pourrait déjà déduire une réponse aux questions posées au commencement de ce chapitre et se former une idée de la réaction.

1) Ce Rec. T. II, p. 106.

D'abord les acides amidoformiques substitués semblent se scinder au moment de leur naissance en anhydride carbonique et amine et par conséquent ne pas (ou peu) se comporter envers l'acide azotique comme amides de l'acide carbonique. Les acides méthyl- et diméthylamidoformique formés de la diméthylurée symétrique et de la tétraméthylurée ont fourni les amines et l'anhydride carbonique.

En second lieu il semble que le résidu de la diméthylamine pourrait plus que celui de l'ammoniaque et de la monométhylamine, imprimer au dérivé de l'urée le caractère d'amide, de sorte que celui-ci est attaqué par l'acide azotique de préférence du côté où il se trouve, comme le démontrent la diméthylurée dissymétrique et la triméthylurée. La différence entre le résidu de l'ammoniaque et celui de la monométhylamine est moins grande, de même que celle entre les résidus de la mono- et de la diméthylamine.

Mais il y a plus; il semble découler des résultats obtenus qu'une autre réaction non seulement soit possible, mais ait lieu dans la plupart des cas; surtout quand il y a eu échauffement local de l'acide. C'est que l'urée substituée est attaquée des deux cotés à la fois; alors seulement la monométhylurée peut donner un volume de protoxyde d'azote plus grand que celui de l'anhydride carbonique et la tétraméthylurée moins de diméthylamine qu'une molécule par molécule d'urée. Puisqu'il est bien difficile d'éviter complètement cet échauffement, il est douteux qu'on puisse obtenir des résultats quantitatifs suffisants; c'est pour cette raison que j'ai interrompu pour quelque temps ces expériences et que je communique les résultats obtenus jusqu'ici.

Leide, 6 Juillet 1884.

(*A suivre*).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur l'éther éthylacétylsodacétique et sur l'éther acétylsodacétique.

PAR H. ELION.

L'éther acétylsodacétique a été décrit en premier lieu, quoique sous d'autres noms, par M. GEUTHER [1]). Il le sépara des produits de la réaction du sodium sur l'éther acétique sous forme d'un corps blanc, cristallin, très peu soluble dans l'éther. Plus tard M. WISLICENUS [2]) le prépara au moyen de l'éther acétylacétique et trouva les mêmes propriétés. Enfin M. HARROW [3]) indiqua une méthode facile pour la séparation sur plus grande échelle, qui est celle d'ajouter en agitant une certaine quantité d'eau à une solution éther-alcoolique de l'éther acétylsodacétique. Il n'a pas analysé le corps obtenu de cette façon et il croit parait-il, que l'eau ajoutée n'a pas d'influence sur la composition du précipité.

1) Nachrichte d. Königl. Gesellsch. d. Wissenschafte zu Göttingen 1863, p. 281. Jenaïsche Zeitschr. **2**. p. 387.

2) Ber. d. deutschen Chem. Gesellsch. **7**. p. 683. Ann. d. Chem. u. Pharm. **186**. p. 161.

3) Journ. Chem. Soc. **35**. p. 425. Ann. d. Chem. u. Pharm. **201**. p. 241.

M. WISLICENUS (l. c.) a de même décrit l'éther éthylacétylsodacétique qui, à cause de sa plus forte solubilité dans l'éther et dans la benzine, se laisse plus difficilement obtenir en grande quantité à l'état pur. Selon M. HARROW on peut le séparer de la même façon que l'éther acétylsodacétique.

Pour des recherches ultérieures je dus me procurer les deux corps susdits aussi purs que possible, surtout exempts d'eau et d'alcool. Dans des essais institués à ce but j'ai remarqué que tous les deux se combinent à l'eau en donnant des composés peu ou non solubles dans l'éther, tandis que les corps anhydres s'y dissolvent assez facilement.

ÉTHER ÉTHYLACÉTYLSODACÉTIQUE.

Le corps anhydre. M. WISLICENUS (l. c.) indique que la quantité de sodium qu'on peut faire dissoudre dans des conditions déterminées par l'éther éthylacétylacétique (dilué d'éther ou de benzine) est d'environ 90 % de celle exigée par un atome de sodium sur une molécule de l'éther [1]), et que la réaction est accompagnée d'une décomposition.

Afin de savoir si dans l'action du sodium sur l'éther éthylacétylacétique la quantité de l'hydrogène dégagé correspond à celle du sodium dissout, j'en ai déterminé le volume qui se dégage lors qu'on fait réagir un excès du métal sur un poids connu de l'éther, en suivant les indications de M. WISLICENUS. L'éther éthylacétylacétique fut dilué d'un volume de benzine environ égal au sien. La réaction qui d'abord donna lieu à un dégagement assez rapide de gaz, fut terminée à l'aide d'un bain-marie. Lorsqu'il ne se dégagea plus aucun bulle de gaz des morceaux de sodium qui restaient, et que le volume du gaz n'augmenta plus, la solution était limpide mais colorée en jaune d'or; elle se solidifia par le refroidissement.

---

1) M. WEDEL (Ann. d. Chem. u. Pharm. **219**. p. 71,) ne trouva que 80 %.

Le résultat fut le suivant: 1,290 gr. d'éther éthylacétylacétique et 0,200 gr. de sodium (la théorie n'exige que 0,188 gr.) donnèrent 50 c.c. d'hydrogène (réduit à 0° et 760 m.m.) ou 4,48 mgr. Si tout l'éther eût été transformé dans le dérivé sodique et tout l'hydrogène qui en résulte dégagé j'aurais dû trouver 8.16 mgr. Je n'ai donc obtenu que 54.9 % de la quantité théorique. Ce résultat 'paraît me démontrer que l'action du sodium sur l'éther éthylacétylacétique est accompagnée d'actions secondaires.

M.M. Conrad et Limpach [1]) ayant indiqué une méthode pour se procurer une solution alcoolique du dérivé sodique, j'ai tâché d'éliminer l'alcool d'une telle solution par une distillation au bain-marie sous une faible pression. En épuisant après le résidu par l'éther j'obtins en effet une solution éthérique de l'éther éthylacétylsodacétique, mais la masse considérable qui ne se dissolvait point démontra assez qu'on ne saurait attendre un rendement satisfaisant de cette méthode. Le résultat de ces essais fit naître en moi le désir de chercher une autre méthode de préparation du dérivé sodique, dans laquelle l'emploi d'une température élevée et le dégagement d'hydrogène pourraient être évités. Je crus plus simple de former le dérivé sodique par double décomposition au moyen de l'hydrate de sodium et de me servir en même temps de la grande affinité de ce corps pour l'eau, pour éliminer l'eau formée dans la réaction. Dans ce but il fallait employer un grand excès d'hydrate de sodium et pour éviter le danger d'une décomposition de l'éther éthylacétylacétique il fallait diluer celui-ci avec un liquide neutre dans lequel l'hydrate de sodium est insoluble, p. e. avec de l'éther. C'est de cette façon que j'ai en effet réussi à transformer presque quantitativement l'éther éthylacétylacétique en son dérivé sodique qui est obtenu en solution éthérique. Il va sans dire qu'il faut prendre beaucoup de précautions pour empêcher l'accès de l'humidité, et que par conséquent tant l'éther

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **192**. p. 153.

que l'hydrate de sodium doivent être complètement desséchés d'avance. C'est pourquoi j'ai toujours refondu l'hydrate dans une capsule de fer, après quoi je l'ai pulvérisé avant le refroidissement complet.

Sur environ 150 gr. d'hydrate de sodium pulvérisé je versai une certaine quantité d'éther sec et j'ajoutai peu à peu, en refroidissant le mélange avec de la glace et en le remuant, environ 35 gr. d'éther éthylacétylacétique, fortement dilué avec de l'éther bien sec; la quantité totale d'éther employée comme dissolvant est d'environ un litre. La transformation en dérivé sodique se fait assez rapidement et si la réaction s'est passée comme elle le doit, on obtient une solution de l'éther éthylacétylsodacétique qui laisse déposer bientôt l'hydrate de sodium et qu'on peut décanter aisément.

Si l'on a ajouté trop rapidement l'éther éthylacétylacétique il arrive quelquefois qu'il se forme un précipité volumineux, c'est probablement la combinaison avec l'eau, (voir ci-après). Ce précipité peut disparaître après quelque temps, mais s'il s'est formé en grande quantité il laisse des produits de décomposition qui troublent la solution éthérique et exigent qu'on la filtre. Quoique le rendement du dérivé sodique, même dans le cas que la solution est très trouble, ne diminue pas aussi sensiblement qu'on serait tenté de le croire au premier abord, il est cependant bon d'empêcher la formation de ces produits de décomposition, la filtration du liquide étant assez pénible à cause des précautions qu'il faut prendre contre l'accès de l'humidité et parce que les filtres se bouchent d'ordinaire. Il ne faut pas décanter trop vite la solution car si l'hydrate de sodium n'a pas eu le temps de se combiner à toute l'eau qui s'est formée, un précipité a bientôt lieu. Aussi ne faut-il pas la laisser trop longtemps sur l'hydrate, parce que le dérivé sodique semble peu-à-peu subir une décomposition, en donnant des produits insolubles, qui troublent la solution; néanmoins celle-ci reste limpide pendant des heures si on la garantit contre l'humidité. Si

la solution éthérique attire l'humidité, ou si elle est secouée avec une petite quantité d'eau, elle dépose un précipité blanc d'apparence cristalline, c'est la combinaison de l'éther éthylacétylsodacétique avee une molécule d'eau qui se sépare à cause de sa faible solubilité dans l'éther.

Je n'ai pu obtenir l'éther éthylacétylsodacétique anhydre à l'état cristallisé. En évaporant sa solution éthérique à la température ordinaire, on l'obtient sous forme d'un corps amorphe, facilement soluble dans l'éther. N'ayant pas trouvé jusqu'ici de moyen de purification ultérieure, je l'ai analysé tel quel. Il est clair qu'on ne saurait obtenir alors des résultats très exacts, mais les chiffres trouvés prouvent suffisamment que le dérivé sodique se forme selon la méthode décrite, sans réactions secondaires considérables.

Environ 1.5 gr. d'éther éthylacétylacétique furent traités de la manière décrite avec de l'hydrate de sodium; la solution éthérique obtenue fut filtrée à l'abri de l'humidité et placée sous une cloche dont on aspirait l'air. Par l'évaporation de l'éther j'obtins d'abord une masse gélatineuse qui se contracta de plus en plus et finit par se fendre en petits morceaux colorés en jaune clair. Leur poids était de 1.38 gr.; ils étaient enduits d'une pellicule blanche. Ils se dissolvaient facilement dans l'éther en laissant la pellicule blanche, qui avait les propriétés de la combinaison du corps avec l'eau.

L'analyse fournit les résultats suivants:

I. 0.4412 gr. donnèrent en les chauffant avec de l'acide sulfurique 0.1787 gr. de Na_2SO_4.

II. 0.3417 gr. brûlés dans une nacelle, placée dans un tube rempli d'oxyde de cuivre et traversé par un courant d'oxygène, fournirent 0.5643 gr. CO_2 et 0.2152 gr. H_2O. Le carbonate de sodium restant contenait un peu de charbon. Je le transformai en sulfate après l'avoir pesé, afin de connaître par la différence entre le poids calculé et celui que j'ai obtenu le poids du carbone qui fut porté en ligne de compte. Il s'élévait à 0.007 gr. Le poids du Na_2SO_4 était de 0.1422 gr.

	Trouvé.		Calculé pour.
I.	II.		$C_8H_{13}NaO_3$
	50.61	C	53.33
	7.00	H	7.22
13.13	13.49	Na	12.78

La différence relativement grande des deux dosages de sodium s'explique par la diminution en poids que le corps avait subi par un séjour plus long (d'un jour) dans le vide. En vertu de cette diminution la teneur de sodium devait s'élever de 13.13 à 13.48 %, valeur peu différente de celle que j'ai trouvée. Je crois devoir attribuer cette diminution à une décomposition lente mais continue.

Du reste j'ai pu démontrer d'une manière indirecte la présence de l'éther éthylacétylsodacétique dans la solution éthérique. Non seulement une addition d'eau causa la précipitation de l'hydrate, dont l'analyse ne laisse aucun doute [1]) mais encore l'action du chlorure d'acétyle produisit du chlorure de sodium et l'éther éthyldiacétylacétique [2]).

On peut doser très rapidement et avec une exactitude suffisante dans la majorité des cas, la quantité de la combinaison sodique qui se trouve dans la solution, par titrage avec une acide dilué. Pour obtenir un mélange homogène j'ai ajouté de l'alcool faible à la solution éthérique. Cette méthode de dosage, contrôlée sur l'éther acétylsodacétique qui se comporte de la même façon, prouve que la quantité de la combinaison sodique qu'on peut obtenir selon ma méthode est assez satisfaisante.

Voici quelques résultats:

I. 25.5 gr. d'éther éthylacétylacétique mêlés à 730 c.c. d'éther furent transformés dans la combinaison sodique. Le titrage indiqua 27 gr., la théorie exige 29 gr.

II. 30 gr. de l'éther susdit mêlés à un litre d'éther fournirent 30.3 gr. de la combinaison sodique; la théorie en exige 34.2 gr.

---

1) Voir ci-après p. 239.

2) Voir le mémoire suivant.

Ainsi que je l'ai déjà indiqué, une marche moins satisfaisante de la réaction et un repos trop long de la solution causent des produits de décomposition, qui obligent de filtrer la solution. Un jour qu'il faisait assez chaud, une quantité assez considérable s'en était formée dans un laps de temps de 24 heures; néanmoins je trouvai après la filtration encore 32.6 gr. de combinaison sodique formée de 39 gr. de l'éther éthylacétylacétique. D'ailleurs j'ai établi de la manière suivante que la masse solide, déposée de la solution et séparée de l'hydrate de sodium plus lourd, par un lavage avec de l'éther, se composait essentiellement de produits de décomposition. Pour cela je l'ai dissout dans de l'acide sulfurique faible et j'ai épuisé la solution acide par de l'éther; j'ai obtenu de cette façon un liquide distillant entièrement au dessous de 190° et ne contenant pas par conséquent, d'éther éthylacétylacétique. Je l'ai soumis à une distillation fractionnée; la partie qui distillait avant 110° donna avec une solution saturée de sulfite acide de sodium, un corps cristallisé, peut être à cause de la présence d'une acétone; les autres fractions avaient toutes l'odeur de l'acide butyrique et une réaction acide.

La fraction de 140°—160° neutralisée par de l'ammoniaque laissa séparer un peu de liquide oléagineux, possédant l'odeur de l'éther butyrique, tandis que celle de 160°—170° fournit, après neutralisation avec du carbonate de calcium, un sel de calcium montrant les propriétés du butyrate, p. e. de se séparer d'une solution saturée à froid, quand celle-ci est chauffée.

Le corps hydraté. L'éther éthylacétylsodacétique a la faculté de se combiner avec une molécule d'eau et cette combinaison est insoluble dans l'éther. Pour obtenir ce corps à l'état pur il est de rigueur de ne pas ajouter plus d'eau qu'une molécule sur une molécule de la combinaison sodique, car lorsqu'on y ajoute plus d'eau une décomposition partielle a lieu, consistant très probablement dans la reproduction de

l'hydrate de sodium et de l'éther éthylacétylacétique. Il faut ajouter l'eau à la solution éthérique du dérivé sodique; la quantité nécessaire peut être calculée par le poids de l'éther éthylacétylacétique qu'on a employé ou mieux par la teneur en sodium de la solution éthérique, dosée par titrage. Il est bon d'ajouter un peu moins d'eau que ne l'exige la théorie et d'avoir soin que localement il ne s'en trouve pas trop. On y arrive en dissolvant la quantité mesurée de l'eau dans de l'éther et en ajoutant lentement, tout en agitant, cette solution à celle du composé sodique. Après quelques instants l'hydrate commence à se déposer [1]), la quantité du précipité volumineux augmente peu à peu et en peu de temps la quantité correspondante à celle de l'eau ajoutée s'est formée. J'ai opéré dans un flacon bouché et évité autant que possible l'accès de l'humidité de l'air. Le précipité, lavé à l'éther sec et séché dans le vide sur de l'acide sulfurique est parfaitement blanc et à ce qu'il parait cristallin; il ressemble à du feutre. Il est presqu'insoluble dans l'éther et dans la benzine, soluble dans l'alcool et dans l'eau.

On obtient la même combinaison hydratée en préparant l'éther éthylacétylsodacétique selon la méthode de M. Harrow (l. c.). Les dosages de sodium qui suivent sous III et IV ont été faits avec le précipité obtenu selon cette méthode. Le dosage II et l'analyse complète I ont été faits avec la substance préparée selon ma méthode.

I. 0.4510 gr. fournirent en les chauffant avec de l'acide sulfurique 0.1612 gr. Na_2SO_4.

0.3841 gr. brûlés avec du chromate de plomb donnèrent 0.6742 gr. CO_2 et 0.2716 gr. H_2O.

II.	0.2934 gr.	fournirent	0.1055 gr.	Na_2SO_4	
III.	0.4331 „	„	0.1564 „	„	
IV.	0.2654 „	„	0.0968 „	„	

---

1) Lorsqu'on ajoute trop d'eau le précipité se forme beaucoup plus rapidement.

Trouvé.					Calculé pour.	
I.	II.	III.	IV.		$C_8H_{13}NaO_3 + H_2O$	$C_8H_{13}NaO_3$
47.87				C	48.48	53.33
7.86				H	7.58	7.22
11.59	11.66	11.71	11.82	Na	11.62	12.78

Avant d'en faire l'analyse ou les dosages de sodium la substance avait séjourné 24 heures dans le vide sur de l'acide sulfurique. Elle ne diminua que peu en poids pendant ce temps; cependant j'observai toujours une diminution et je me demandai si elle était causée par une perte d'eau ou par une décomposition. Si la substance ne perdait que de l'eau, son poids devait devenir constant et le résidu soluble dans l'éther. Je trouvai que ce n'était pas le cas; en plaçant la combinaison dans de l'air raréfié exempt d'eau et d'acide carbonique (sur de l'acide sulfurique et de la chaux) j'observai les diminutions de poids notées dans le tableau suivant.

Nombre de jours.	Poids.	Diminution.	Diminution pour cent.	Remarques.
0	0.9124 gr.	0 mgr.	0	
2	0.9028 »	9.6 »	1	
6	0.8896 »	22.8 »	2.5	
35	0.8474 »	65.0 »	7.1	
86	0.7519 »	160.5 »	17.6	La substance avait pris une teinte jaune.
138	0.6590 »	253.4 »	27.8	

La transition du corps hydraté en corps anhydre exi-erait une diminution de 9.09 %, qui ne fut pas encore tteinte en 35 jours. Après 86 jours cette valeur était sur-ussée et la coloration jaune de la substance indiqua une composition, qui continue, de sorte que après 138 jours résidu fut totalement insoluble dans l'éther.

Quoiqu'il semble que la combinaison hydratée ne perde la molécule d'eau dans les conditions précitées, on peut

la lui enlever de la façon suivante. On ajoute une certaine quantité d'éther et puis de l'hydrate de sodium anhydre; après quelque temps on voit disparaître presque totalement l'hydrate et l'on obtient une solution éthérique de l'éther éthylacétylsodacétique anhydre.

ÉTHER ACÉTYLSODACÉTIQUE.

Le corps anhydre. Il ressemble à beaucoup d'égards au composé éthylique que je viens de décrire et peut être obtenu par la même méthode. Il est soluble dans l'éther et si l'on ajoute de l'eau à cette solution (ou si elle attire l'humidité) il se forme un précipité peu ou non soluble dans l'éther. Cependant il y a encore d'autres substances outre l'eau, telles que l'éther diacétylacétique (voir plus tard) et l'éther acétylacétique, qui produisent un précipité dans la solution éthérique. Je n'ai pas examiné la composition du dernier précipité, mais j'ai observé qu'à cause de la facilité avec laquelle il se forme, il est plus difficile de se procurer une solution éthérique limpide du dérivé sodique de l'éther acétylacétique que de son dérivé éthylique. Car si l'on ajoute peu à peu l'éther acétylacétique dilué d'éther à l'hydrate de sodium, il se produit un précipité dès qu'une certaine quantité du dérivé sodique s'est formée dans la solution, ce précipité se redissout il est vrai en majeure partie, par le contact avec l'hydrate de sodium, mais toujours une partie est décomposée en donnant des produits insolubles. Dans ce cas on est obligé de filtrer la solution éthérique, ce qui est une opération pénible.

On peut cependant presque totalement éviter la formation de ce précipité en n'ajoutant que de très petites quantités d'éther acétylacétique à la fois avec des intervalles suffisants et en remuant sans cesse. Car le précipité ne se forme pas immédiatement et si l'on a soin, par l'emploi d'une assez grande quantité d'hydrate de sodium bien divisé et par un mouvement continuel, de transformer aussi vite que possible l'éther acétylacétique qu'on a ajouté en son dérivé sodique,

on peut presqu'entièrement empêcher sa production. En opérant de la façon décrite j'ai pu obtenir une solution limpide qu'on put décanter en majeure partie de l'hydrate de sodium; une petite quantité seulement fut filtrée pour séparer le peu du précipité volumineux qui s'était formé. Sans les précautions indiquées on obtient une solution trouble qu'il faut laisser en contact avec l'hydrate de sodium pendant quelques heures et puis la filtrer. Si on filtre trop tôt, une partie de la combinaison sodique reste dans le précipité ce qui peut causer une assez grande perte. Avec un peu d'exercice on est en état de distinguer à l'oeil le précipité blanc du composé sodique, des produits incolores de décomposition. Cependant le moyen le plus sûr de contrôler la réaction c'est de doser par titrage le sodium dans la solution.

Dans la préparation de l'éther acétylsodacétique j'ai employé d'ordinaire sur 40 gr. d'éther acétylacétique environ un litre d'éther sec et 150 gr. d'hydrate de sodium bien pulvérisé; pour le reste j'ai suivi les indications que je viens de communiquer.

Le titrage se faisait de la même manière qu'avec le composé éthylique. Les résultats obtenus quoiqu'il ne soient pas très exacts me semblent suffisants pour la majorité des cas ainsi qu'on le verra par ce qui suit. 40 gr. d'éther acétylacétique furent transformés en composé sodique, dont la solution éthérique pesait 980 gr. Dans une partie je dosai le sodium par titrage au moyen d'une solution d'acide oxalique de valeur connue; une autre partie fut évaporée et le résidu chauffé avec de l'acide sulfurique. Je trouvai:

I. 5.089 gr. de la solution exigeaient 2 c.c. d'une solution d'acide oxalique contenant 0.7927 éq. en mgr. p. c.c. Donc 980 gr. de la solution contiennent 41.1 gr. d'éther acétylsodacétique.

II. 11.405 gr. de la solution fournirent 0.2342 gr. de Na_2SO_4.

Donc 980 gr. contiennent 43.1 gr. d'éther acétylsodacétique. On voit en même temps par ces données que le rendement du composé sodique préparé selon ma méthode, ne laisse

que peu à désirer. D'ordinaire la quantité obtenue était un peu plus grande que celle de l'éther acétylacétique employé; dans les cas où il s'était formé peu de précipité, j'obtins un rendement presque théorique; mais quelquefois lorsque je tâchais de diminuer la quantité de l'hydrate de sodium ou quand la solution avait attiré l'humidité ou enfin quand le contact avec la soude avait été de trop courte durée, le résultat était moins bon.

Pour la démonstration j'ai réuni quelques résultats dans le tableau suivant:

Ether acétylacétique. employé.	Volume de la solution éthérique claire.	Hydrate de sodium.	Ether acétylsodacétique trouvé.	Ether acétylsodacétique calculé.	Remarques.
40 gr.	900 c.c.	140 gr.	44.3 gr.	46.8 gr.	Séparé par filtration d'un précipité très volumineux.
40 »	900 »	125 »	44.5 »	46.8 »	
40 »	1000 »	150 »	43 »	46.8 »	
35 »	1150 »	125 »	34.1 »	40.9 »	
43 »	1250 »	150 »	49.6 »	50.3 »	Très peu de précipité.
50 »	2000 »	85 »	36.4 »	58.5 »	

Précipité produit par l'eau. Ce précipité qui est très volumineux se dépose peu à peu quand on n'ajoute qu'une petite quantité d'eau à la solution éthérique de l'éther acétylsodacétique; une plus grande quantité d'eau détermine une production plus rapide. Afin d'obtenir ce corps à l'état pur, propre à l'analyse j'ai opéré selon la méthode et avec les précautions indiquées pour le dérivé éthylique (p. 238). Une agitation continuelle de la solution accéléra la production du précipité, mais toujours l'éther contenait encore après la filtration une quantité assez considérable de la combinaison sodique qui par une nouvelle addition d'eau produisait de nouveau un précipité. J'ai donc dû laver le précipité avec de l'éther sec jusqu'à ce que le liquide filtré ne se

troublât plus par une addition d'eau; après quoi je l'ai séché dans le vide sec.

Voici les résultats de l'analyse et des dosages de sodium:

I. 0.2976 gr. brûlés avec du chromate de plomb donnèrent 0.4473 gr. CO_2 et 0.1924 gr. H_2O.

0.2749 gr. fournirent après un chauffage avec de l'acide sulfurique 0.1278 gr. Na_2SO_4.

II. 0.4119 gr. fournirent 0.1844 gr. Na_2SO_4.

III. 0.3716 „ „ 0.1755 „ „

Trouvé.				Calculé pour.	
I.	II.	III.		$C_6H_9NaO_2 + HO$	$C_6H_9NaO_3$
40.99			C	42.35	47.37
7.18			H	6.47	5.92
15.07	14.51	15.31	Na	13.53	15.13

Quoique ces résultats, pris isolément, n'éclaircissent pas la nature du corps examiné, je crois pourtant très vraisemblable, surtout par l'analogie avec le dérivé éthylique, que j'ai eu entre les mains une combinaison avec une molécule d'eau, qui cependant se décompose en partie de la même manière que le fait le dérivé sodique de l'éther éthylacétylacétique par addition de plus d'une molécule d'eau. Ceci expliquerait en même temps pourquoi la quantité du précipité ne correspond pas à celle de l'eau ajoutée.

Le précipité insoluble dans l'éther se laisse transformer de nouveau en majeure partie dans la combinaison sodique anhydre en le secouant avec de l'éther et de l'hydrate de sodium pulvérisé.

Un séjour dans un exsiccateur sur de l'acide sulfurique ne lui enlève pas l'eau mais lui fait subir une décomposition. C'est pourquoi les analyses que j'ai communiquées ont été faites sur un produit que j'avais laissé quelques heures ou tout au plus un jour dans le vide sur de l'acide sulfurique.

Le dosage de sodium et l'analyse élémentaire I ont été faits avec la même substance mais la partie analysée ayant été séchée 18 heures de plus que l'autre, avait perdu 1.6 %

de son poids. Donc si j'avais fait en même temps un dosage de sodium j'aurais dû trouver 15.3 %.

La diminution en poids que le corps subit par un séjour dans l'exsiccateur est plus grande que celle de l'éther éthylacétylsodacétique ainsi qu'il résulte d'une comparaison du tableau suivant à celui de la pag. 239.

Nombre de jours.	Poids.	Diminution.	Diminution pour cent.
0	0.9618 gr.	0 m.gr.	0
1	0.9544 »	7.4 »	0.8
3	0.9414 »	20.4 »	2.1
10	0.9060 »	55.8 »	5.8
19	0.8826 »	79.2 »	8.2
25	0.8750 »	86.8 »	9.0

De l'action du sulfite acide de sodium sur l'éther acétylacétique et ses dérivés et de l'application qu'on peut en faire dans la purification de ces composés.

PAR H. ELION.

Nombre de corps dans lesquels on peut admettre l'existence du groupe acétyle ont, comme on le sait, la faculté de se combiner aux sulfites acides des métaux alcalins. Cependant cette propriété se retrouve aussi dans d'autres composés et en général elle n'est pas encore assez examinée pour pouvoir servir à répondre aux questions de structure chimique. Néanmoins il est intéressant de savoir ce que feraient l'éther acétylacétique et ses dérivés en présence des sulfites.

J'ai observé que l'éther acétylacétique s'unit au sulfite acide de sodium tandis que cette propriété manque aux éthers éthylacétylacétique, diacétylacétique et éthyldiacétylacétique [1]).

On peut aisément se convaincre de cette propriété en secouant l'éther acétylacétique avec une solution saturée du sulfite acide. Il s'y dissout en dégageant beaucoup de chaleur et si l'on y ajoute assez d'éther on obtient par le refroidissement un corps incolore sous forme de cristaux. Jusqu'ici je n'ai pas encore analysé ce corps, mais je m'en suis d'abord servi pour me procurer l'éther acétylacétique sous une forme plus pure qu'on ne l'a eu jusqu'ici et ensuite pour purifier les éthers éthylacétylacétique et diacétylacétique enles débarrassant de l'éther acétylacétique qui s'y trouvait mélangé.

---

1) Ce Recueil, T. II, p. 203.

Pour obtenir l'éther acétylacétique pur je le secouai avec une solution saturée de sulfite acide de sodium en quantité suffisante pour que mélange restât liquide. Je l'épuisai alors avec de l'éther, qui extrait les corps qui ne s'unissent pas au sulfite; ensuite mettant l'éther acétylacétique en liberté par l'addition du carbonate de potassium, je le séparai par de l'éther. Si l'on ajoute beaucoup de carbonate de potassium, la solubilité de l'éther acétylacétique dans la liqueur diminue considérablement; l'éther s'en sépare en majeure partie.

Je l'ai distillé après sous une pression réduite; la solution dans l'eau du corps ainsi purifié a une réaction neutre au papier de tournesol, elle donne avec le chlorure ferrique une très belle coloration d'un rouge-violet. Le poids spécifique du composé déterminé à l'aide de la balance de Westphal est de 1.030 à 15° C.

L'éther acétylacétique purifié de cette manière est sans nul doute beaucoup plus pur que celui qui a été purifié par des distillations fractionnées. Je m'en suis assuré en séparant d'après ma méthode d'un produit purifié par distillation, un corps dont le point d'ébullition diffère si peu de celui de l'éther acétylacétique, qu'il serait en effet presqu' impossible de l'en séparer par des distillations fractionnées. J'ai trouvé cette impureté tant en un produit que j'avais préparé moi même avec des matières premières de M. Kahlbaum, qu'en l'éther acétylacétique fourni également par M. Kahlbaum. Ce dernier quoique du reste assez pur en contenait encore plus de 4 %.

Puisque ce corps ne s'unit pas au sulfite il passa dans l'éther avec lequel j'avais secoué le mélange. Cet éther séché et distillé laissa un résidu liquide qu'on priva du peu d'éther acétylacétique qu'il aurait peut-être pu contenir, en le secouant de nouveau avec une solution de bisulfite. Enfin jè l'ai soumis à une distillation fractionneé, mais la quantité n'étant pas fort grande (environ 10 gr.) je n'ai pu obtenir un point d'ébullition constant. Sous une pression de 4 m.m. il passait entièrement entre 103° et 110° (non corrigé) tandis

que sous la pression ordinaire, (probablement à cause d'une légère décomposition), il passait entre des limites beaucoup plus distantes à savoir 178°—190° (non corrigé).

Le composé ainsi obtenu forme un liquide incolore, soluble dans l'eau et qui ne s'unit pas au bisulfite de sodium. Il se dissout dans une lessive de potasse et se sépare de cette solution par l'addition d'un acide. Avec de l'eau et un peu de chlorure ferrique il donne une coloration d'un violet-rouge, nettement distincte de celle que l'éther acétylacétique donne dans les mêmes conditions. Le poids spécifique déterminé à l'aide d'une balance de Westphal est de 0.996 à 0.998 à 15° C. L'analyse élémentaire donna les résultats suivants:

I. 0.2974 gr. (distillé sous pression diminuée) donnèrent 0.6302 gr. CO_2 et 0.2266 gr. H_2O.

II. 0.2651 gr. (distillé sous pression ordinaire entre 178° et 186°) donnèrent 0.5603 gr. CO_2 et 0.2023 gr. H_2O.

Trouvé.			Calculé pour.
I.	II.		$C_7H_{12}O_3$
57.79	57.64	C	58.33
8.58	8.48	H	8.33

Je n'ai pas continué l'examen de cette matière; certainement mes observations sont insuffisantes pour établir avec certitude quel corps j'ai eu entre les mains, mais cependant je veux faire remarquer que ses propriétés ressemblent beaucoup à celles que M. Brandes [1]) indique pour l'éther méthylique de l'acide éthylacétylacétique à savoir un poids spécifique de 0,995 à 14°, un point d'ébullition de 189°7 (corrigé) et une coloration d'un violet rouge avec le chlorure ferrique. Cependant il ajoute que cette coloration ressemble à celle que produit le nitro-prussiate de sodium avec les sulfures alcalins. La coloration que produit ma substance n'y ressemble nullement, mais la coloration du nitro-prussiate me paraît plutôt bleue que violet-rouge.

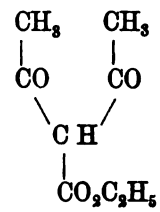
1) Jenaische Zeitschr. 3. p. 25.

Sur les éthers diacétyl- et éthyldiacétylacétique.

PAR H. ELION.

La synthèse des corps, dont il est question dans ce mémoire, a été entreprise dans le but d'examiner surtout leur décomposition. Les résultats obtenus, dont une partie a déjà été communiquée à l'Académie Royale des Sciences d'Amsterdam [1]) se trouvent réunis dans ce mémoire en même temps que les données expérimentales.

ÉTHER DIACÉTYLACÉTIQUE.



Ce composé est mentionné pour la première fois et presqu'en même temps par M. LIPPMANN [2]) et par M. WISLICENUS [3]), qui croyaient l'avoir obtenu comme produit accessoire. M. WISLICENUS pour préparer l'éther acétylacétique, avait ajouté au produit de réaction du sodium sur l'éther acétique, une quantité de chlorure d'acétyle équivalant à celle du sodium mis en action. En fractionnant la couche éthérique,

---

1) Ce Recueil T. II p. 33.
2) Sitzungsber. Wiener Akad. **58**. p. 308.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. **149**. p. 205.

séparée au moyen de l'eau, il obtint au dessus de 180° une quantité notable d'un éther qu'il ne put distiller sans décomposition, et qu'il crut être principalement le produit de l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther acétylsodacétique. En le distillant il obtint un liquide qui déposa des cristaux d'acide déhydracétique.

M. LIPPMANN l. c., qui opéra d'une façon analogue, analysa la partie ayant passé dans la distillation entre 200° et 210° et conclut des chiffres obtenus que c'est le composé $C_8H_{12}O_4$; cependant il ajoute que des recherches ultérieures, surtout une détermination de la densité de vapeur, sont nécessaires pour l'établir définitivement [1]). En effet en comparant les chiffres obtenus par M. LIPPMANN avec ceux qu'exigent les éthers acétylacétique et diacétylacétique on voit clairement la nécessité de recherches plus exactes.

Trouvé.		Calculé pour.	
		$C_8H_{12}O_4$	$C_6H_{10}O_3$
55.58	C	55.81	55.38
7.34	H	6.98	7.69

J'ai cherché vainement dans les recueils chimiques une description plus détaillée, soit de la préparation soit des propriétés de ce composé, bien que M. WISLICENIUS citât en 1877 [2]) parmi les synthèses faites sous sa direction, au moyen de l'éther acétylsodacétique en solution benzinique, l'introduction du radical acétyle. Dans la même année [3]) M. DEMARÇAY communiquait, mais sans dire quelque chose de l'éther diacétylacétique lui-même, qu'il avait obtenu un acide, isomère ou identique avec un dérivé dichloré de l'acide sorbique, en y faisant réagir le pentachlornre de phosphore.

Puisqu'il ne résulte nullement de ces communications

---

1) Il me semble que M. LIPPMANN s'est trompé pour le nom et pour l'équation qu'il donne pour la formation de ce corps.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 186 p. 161,

3) Compt. rend. 84 p. 554.

qu'on ait jamais obtenu l'éther diacétylacétique à l'état pur, j'ai cru nécessaire d'établir non seulement les propriétés de ce composé préparé par moi même mais aussi de donner une preuve pour sa constitution.

Pour me procurer l'éther diacétylacétique j'ai fait réagir le chlorure d'acétyle sur une solution éthérique limpide de l'éther acétylsodacétique anhydre, préparé de la façon décrite p. 240 de ce Recueil. Ayant d'abord dosé par titrage la teneur en éther acétylsodacétique de la solution, je la versai dans une quantité un peu plus forte que ne l'exige le calcul de chlorure d'acétyle débarrassé avec beaucoup de soin du gas chlorhydrique [1]).

Le dégagement de chaleur, qui cause quelquefois l'ébullition de l'éther, quand on opère avec des solutions concentrées, et la production d'un précipité blanc sont les indices d'une réaction instantanée. La marche normale de la réaction, ne produisant que du chlorure de sodium et de l'éther diacétylacétique, est entravée un peu par l'action de l'éther diacétylacétique formé sur l'éther acétylsodacétique non attaqué; le résultat en est la production de l'éther diacétylsodacétique et la régénération d'éther acétylacétique. Pour limiter autant que possible cette réaction secondaire qui diminue le rendement, je versai la solution du composé sodique dans le chlorure, ainsi que je l'ai indiqué. L'éther diacétylsodacétique est insoluble dans l'éther; il se trouve donc d'abord dans le précipité mélangé au chlorure de sodium, mais ensuite il est transformé en éther diacétylacétique et chlorure de sodium [2]).

Je n'ai pas filtré mais j'ai distillé l'éther et ajouté de l'eau au résidu; le chlorure de sodium se dissout alors et l'éther diacétylacétique brut se sépare mélangé d'éther acétylacétique. Pour la purification je me suis d'abord servi de la distillation fractionnée sous pression ordinaire mais le

1) On y arrive en faisant bouillir le chlorure pendant quelques heures à un réfrigérant ascendant à l'abri de l'humidité.

2) Voir plus tard.

rendement fut mauvais à cause d'une décomposition partielle de la substance. La majeure partie distillait entre 205° et 220° (non corrigé) mais à chaque distillation je recueillais des produits bouillant plus bas et quand la température eut atteint 220° il se trouvait dans le ballon un résidu fortement coloré.

La distillation sous une pression réduite donna un meilleur rendement, mais dans ces conditions encore l'éther diacétylacétique se décompose un peu et la séparation de l'éther acétylacétique qui s'y trouve mélangé, exige des distillations répétées, de sorte que la perte fut encore assez considérable.

La majeure partie distillait sous une pression de ± 75 m.m. entre 130° et 140° (non corrigé).

J'ai obtenu les meilleurs résultats quand j'avais d'abord éliminé l'éther acétylacétique en secouant le mélange à diverses reprises avec une solution saturée de sulfite acide de sodium. Celui-ci s'unit au sulfite [1]) et passe dans le liquide aqueux d'où on peut le retirer. L'éther diacétylacétique purifié de cette manière et séché, fournit déjà par une seule distillation sous une faible pression un produit suffisamment pur pour la plupart des réactions. A cause des soubresauts très forts pendant la distillation je me servis, avec un résultat favorable, d'un ballon de cuivre placé dans un bain de paraffine, dont la température était maintenue entre 170° et 180°. Au commencement de la distillation il passait un produit bouillant plus bas mais bientôt le thermomètre placé dans la vapeur, indiqua 149° sous une pression de 135 m.m. puis 150° et enfin lorsque la pression diminua jusqu'à 120 m.m. il baissa jusqu'à 148°. L'éther diacétylacétique distillait donc à une température variant peu.

Les résultats de l'analyse et la densité de vapeur du composé purifié par distillation fractionnée s'accordent si bien avec la théorie qu'on serait tenté de croire qu'on a affaire à l'éther diacétylacétique pur. Cependant il y a une méthode

---

1) Voir la note précédente.

beaucoup plus sure et plus exacte pour contrôler la pureté; elle consiste à faire bouillir le corps avec de l'eau, par là il se dédouble en acide acétique et en éther acétylacétique ainsi qu'il sera démontré plus loin, et on dose l'acide. C'est en opérant selon cette méthode que j'ai reconnu que les produits mentionnés ci-dessus n'étaient pas entièrement purs.

Le degré de pureté ne fut pas augmenté par des distillations répétées, au contraire il me parût désirable de limiter les distillations à cause de la décomposition faible mais continue que subit le corps par la chaleur.

Un produit très pur fut obtenu en transformant l'éther diacétylacétique brut en son dérivé sodé et en le mettant de nouveau en liberté par un acide faible. J'ai réussi de deux manières:

1°. L'éther diacétylsodacétique formé dans une solution alcoolique d'alcoolate de sodium fut précipité par l'éther. Ce précipité débarrassé de l'éther fut porté dans de l'acide sulfurique faible, refroidi. L'éther diacétylacétique qui se séparait fut traité avec du sulfite, séché et distillé sous une faible pression.

2°. L'éther diacétylacétique fut dissout dans une lessive de soude refroidie, la solution fut épuisée par l'éther ordinaire et ensuite mêlée à de l'acide sulfurique faible, qu'on refroidit. L'éther diacétylacétique mis en liberté fut traité comme dans le cas précédent.

La majeure partie distillait maintenant sous une pression de 95—100 m.m. entre 139° et 142°.

Les analyses élémentaires donnèrent les résultats suivants:

I. 0.3438 gr. d'une fraction ayant passé sous pression ordinaire entre 210° et 213° donnèrent 0.7003 gr. CO_2 et 0.2188 gr. H_2O.

II. 02912 gr. du produit purifié en passant par la combinaison sodique donnèrent 0.5996 gr. CO_2 et 0.1857 gr. H_2O.

Trouvé.			Calculé pour.
I.	II.		$C_8H_{12}O_4$
55.55	56.16	C	55.81
7.07	7.09	H	6.98

La densité de vapeur déterminée, selon la méthode de M. Hofmann, dans la vapeur d'aniline, donna les résultats suivants:

I. Fraction ayant passé sous pression ordinaire entre 210° et 213°; poids de la substance 51.4 m.gr.; température de la vapeur 179°.5; volume de la vapeur 90.7 c.c.; hauteur du baromètre 754.8 m.m. (corrigé); hauteur du mercure 655.3 m.m. (corr.).

II. Fraction ayant passé sous pression ordinaire entre 210° et 213°; poids de la substance 51.2 m.g.; temp. de la vapeur 180°.5; vol. de la vapeur 88.9 c.c.; haut. d. barom. 767.3 m.m. (corr.); haut. d. merc. 669.5 m.m. (corr.).

III. Fraction ayant passé sous une pression de ± 75 m.m. entre 130° et 135°; poids de la subst. 50.5 m.gr.; temp. de la vap. 185°; vol. de la vap. 87.1 c.c.; haut. d. barom. 763.7 m.m. (corr.); haut. d. merc. 666 m.m. (corr.).

IV. Fraction ayant passé sous une pression de ± 75 m.m. entre 135° et 139°; poids de la subst. 51 m.gr.; temp. de la vap. 185°, vol. de la vap. 86.3 c.c.; haut. d. barom 768.9 m.m. (corr.); haut. d. merc. 672.6 m.m. (corr.).

Trouvé.					Calculé pour.
I.	II.	III.	IV.		$C_8H_{12}O_4$
5.55 [1])	5.75	5.86	6.05	D	5.97

L'éther diacétylacétique forme un liquide incolore, très peu soluble dans l'eau. Secoué avec de l'eau et très peu de chlorure ferrique il donne une coloration jaune rouge; avec plus de chlorure on obtient une solution rouge foncé sans la teinte violette caractéristique, produite par l'éther acétylacétique dans les mêmes conditions.

Le poids spécifique du corps le plus pur fut trouvé avec la balance de Westphal de 1.101 à 15°.

La décomposition que le corps subit par l'ébullition semble assez compliquée. Outre des produits foncés d'un point

---

1) Je crois devoir attribuer les chiffres trop bas à une pureté moins grande, causée par la décomposition pendant la distillation.

d'ébullition élevé, il se forme de l'acide carbonique et très probablement de l'éther acétylacétique.

J'ai déjà parlé de l'action que l'éther diacétylacétique exerce sur l'éther acétylsodacétique en solution éthérique. L'opinion émise là dessus est corroborée par les recherches suivantes. Je préparai une solution éthérique d'éther acétylsodacétique, je dosai par titrage la combinaison sodique dans la solution et j'y ajoutai une quantité de chlorure d'acétyle telle que, sur une molécule du chlorure il y en avait deux du composé sodique. Ma conception étant juste la solution devait contenir principalement de l'éther acétylacétique, et le précipité en outre le chlorure de sodium de l'éther diacétylsodacétique. Le précipité séparé par filtration et lavé à l'éther, fut dissout dans de l'acide acétique faible qui sépara une couche oléagineuse, preuve que le précipité ne se composait pas seulement de chlorure de sodium. Pour éliminer l'excès d'acide acétique le produit fut traité avec une solution de carbonate de sodium, séché avec du chlorure de calcium et fractionné sous une pression diminuée. Le point d'ébullition et le reste des propriétés démontrèrent non seulement qu'en effet j'avais obtenu l'éther diacétylacétique, mais en même temps qu'il était assez pur. Il restait encore à prouver qu'il se trouvait de l'éther acétylacétique dans la solution éthérique. Dans ce but j'ajoutai quelques gouttes d'acide acétique pour enlever la réaction alcaline, je la séchai et je la distillai. L'éther ayant passé, le thermomètre monta assez rapidement à 175° (non corrigé); la majeure partie distillait entre 180° et 195°, mais un résidu notable, de même que le point d'ébullition élevé, semblaient indiquer la présence de l'éther diacétylacétique. C'est pourquoi je ne me suis pas servi de cette réaction pour la préparation de l'éther diacétylacétique, quoique j'en eus d'abord l'intention.

34 gr. d'éther acétylsodacétique m'ont fourni par le précipité 11 gr. d'éther diacétylacétique assez pur. De la solu-

tion j'ai obtenu presque 9.5 gr. de la fraction 180°—195° consistant principalement en éther acétylacétique.

Ether diacétylsodacétique. Ce corps fut préparé en mêlant une solution alcoolique refroidie d'alcoolate de sodium avec de l'éther diacétylacétique en petit excès. En y ajoutant ensuite de l'éther sec le composé sodique est précipité sous forme d'une poudre blanche, qui fut rapidement lavée avec de l'éther sec et séchée dans le vide sur de l'acide sulfurique. Le rendement fut très satisfaisant. Le dosage de sodium donna les chiffres suivants:

0.2718 gr. donnèrent après chauffage avec de l'acide sulfurique 0.0979 gr. de Na_2SO_4.

Trouvé.		Calculé pour $C_8H_{11}NaO_4$
11.68	Na	11.86

L'éther diacétylsodacétique est insoluble dans l'éther, la benzine et l'essence de pétrole, soluble dans l'eau et l'alcool. Une solution alcoolique réduit l'argent d'une solution alcoolique de son azotate. Une solution aqueuse donne avec une petite quantité de chlorure ferrique un précipité jaune rouge, tandis qu'une plus grande quantité fournit une solution rouge foncé. La solution aqueuse subit une décomposition déjà à la température ordinaire. Une solution récemment préparée présente une forte réaction alcaline mais quelques jours après cette réaction a disparu et l'éther diacétylsodacétique est décomposé, par l'assimilation d'une molécule d'eau, en acétate de sodium et éther acétylacétique, selon l'équation:

$$(CH_3 - CO)_2 - CNa - CO_2C_2H_5 + H_2O =$$
$$= CH_3 - CO - CH_2 - CO_2C_2H_5 + CH_3COONa.$$

J'ai examiné quantitativement ce dédoublement.

I. 5.0182 gr. d'éther diacétylsodacétique furent dissous dans 50 c.c. d'eau. Une semaine après la solution fut épuisée par de l'éther, puis évaporée et le résidu qui devait se composer d'acétate de sodium fut séché à environ 150°

jusqu'à poids constant. Ce poids était de 2.0224 gr. ou 40.3 % du poids de la combinaison sodique (la théorie exige 42.27 %). Un dosage de sodium exécuté avec le résidu non purifié donna le résultat suivant: 0.3625 gr. donnèrent 0.3151 gr. Na_2SO_4.

Trouvé.		Calculé pour $C_2H_3NaO_2$.
28.18	Na	28.05

II. 10.2 gr. du composé sodique furent dissous dans 100 c.c. d'eau. Cinq jours après la solution fut traitée de la même façon que sous I. 0.3569 gr. du résidu donnèrent 0.3115 gr. de Na_2SO_4.

Trouvé.		Calculé pour $C_2H_3NaO_2$.
28.29	Na	28.05

La solution éthérique fut aussi examinée. Elle laissa après l'évaporation de l'éther un résidu liquide distillant presque totalement à environ 180°. La densité de vapeur déterminée selon la méthode de M. V. Meyer dans la vapeur de crésol donna le résultat suivant:

poids de la substance 75.9 m.gr.; volume d'air déplacé à 24° 15.6 c.c.; hauteur du baromètre à 22°, 756 m.m.

Trouvé.		Calculé pour $C_6H_{10}O_3$.
4.26	D	4.51 [1])

Décomposition de l'éther diacétylacétique par l'eau et les acides faibles. Quand on fait bouillir l'éther diacétylacétique avec de l'eau il se dédouble assez rapidement en éther acétylacétique et acide acétique; en même temps il se dégage une très minime quantité d'acide carbonique. On peut aisément suivre cette décomposition puisqu'on voit disparaître peu à peu l'éther diacétylacétique qui est insoluble dans l'eau.

---

1) Pour contrôler j'ai appliqué la même méthode à l'éther acétylacétique. J'ai trouvé:

I. subst. 73.5 m.gr.; vol. d'air à 23° 15.4 c.c.; barom. à 22° 760.5 m.m.
II. „ 78.4 „ „ „ „ 24° 16 „ „ „ 756 „
Donc trouvé 4.13 et 4.29.

J'ai dosé la quantité d'acide carbonique en faisant bouillir 2.4923 gr. de l'éther avec de l'eau jusqu'à ce que tout fut dissout et en recueillant le gaz dans de l'eau de baryte. Le carbonate de barium fut séparé par filtration, dissout par de l'acide chlorhydrique et transformé en sulfate qui fut pesé. Je trouvai 0.0822 de $BaSO_4$ correspondant à 15 mgr. CO_2. J'ai constaté la présence de l'acide acétique de la manière suivante. Après l'ébullition le liquide fut saturé par un alcali, épuisé par de l'éther et puis évaporé. Le résidu fut dissout dans l'eau et précipité par l'azotate d'argent. Le sel d'argent ainsi obtenu laissa après chauffage une quantité d'argent concordant à celle de l'acétate.

0.1690 gr. donnèrent 0.1087 gr. Ag.

Trouvé.		Calculé pour $C_2H_3AgO_2$.
64.32	Ag	64.67

L'acide acétique formé dans le dédoublement de l'éther diacétylacétique fut toujours dosé par titrage. L'éther diacétylacétique, purifié en passant par la combinaison sodique, donna des résultats qui prouvent qu'il se forme une molécule d'acide sur une molécule d'éther acétylacétique.

Voici les chiffres que j'ai trouvés:

I. 1.1725 gr. de substance préparée du composé sodique précipité par l'éther donnèrent [1]) 0.4109 gr. d'acide acétique.

II. 1.5972 gr. purifiés par dissolution dans une lessive de soude (voir p. 252) donnèrent après une ébullition avec de l'eau de $^3/_4$ d'heure environ, 0.5464 gr. d'acide acétique.

III. 0.8264 gr. purifiés de la même façon donnèrent après une ébullition d'une demi-heure 0.2857 gr. d'acide.

IV. 1.3292 gr. purifiés de la même façon donnèrent 0.4505 gr.

Trouvé en % de l'éther diacétylacétique.				Calculé.
I.	II.	III.	IV.	
35	34.2	34.6	33.9	34.9

1) Sur chaque gramme d'éther diacétylacétique j'employai environ 7 c.c. d'eau.

La valeur calculée de 34.9 % d'acide acétique est trouvée en supposant que l'éther acétylacétique ne se décompose pas par une ébullition avec de l'eau, ce qui en réalité n'est pas juste. De l'éther acétylacétique pur, séparé de sa combinaison avec le sulfite et distillé sous une faible pression ne communique pas une réaction acide à l'eau dans laquelle on le dissout. Lorsqu'on fait bouillir cette solution, elle devient acide. J'ai voulu par conséquent déterminer l'influence de cette propriété sur les résultats obtenus, et je fis à cet effet une expérience dans les mêmes conditions dans lesquelles j'avais opéré avec l'éther diacétylacétique. Je fis bouillir 0.6833 gr. d'éther acétylacétique neutre pendant une demi-heure avec de l'eau et je trouvai qu'il me fallait 0.4 c.c. d'une lessive de potasse contenant 0.2148 éq. en mgr. par c.c. pour neutraliser le liquide. Si l'on admet que dans les expériences avec l'éther diacétylacétique, l'éther acétylacétique qui se forme se décompose dans la même mesure, les résultats seraient de 0.75 % trop hauts.

Puisque l'éther acétylacétique n'est pas inattaquable par l'eau bouillante, je n'ai jamais continué la réaction plus long temps qu'il le faut pour faire disparaître les gouttes très facilement visibles de l'éther diacétylacétique; d'ordinaire une demi-heure à $^3/_4$ d'h. étaient suffisants.

Il me semble qu'il faut attribuer à l'influence mécanique de l'ébullition une part considérable dans la vitesse de la réaction; car lorsque je chauffai dans un tube scellé à la lampe la réaction exigeait beaucoup plus de temps. Un poids de 0.7824 gr. chauffé en tube clos avec 40 c.c. d'eau à 107°—108° n'avait totalement disparu qu'après 5 heures; pendant ce laps de temps considérable l'éther acétylacétique avait dû se décomposer aussi en plus grande proportion. En ouvrant le tube j'observai une légère pression; la quantité d'alcali nécessaire pour neutraliser le contenu correspondait avec 36.7 % d'acide acétique, tandis qu'une ébullition avec la même fraction me fit trouver 34.6 %.

En communiquant la préparation de l'éther diacétylacé-

tique j'ai déjà dit que ce corps ne peut être obtenu pur qu'à moins de le transformer en son dérivé sodique. La quantité d'acide acétique obtenu par l'ébullition avec de l'eau d'un produit purifié seulement par la distillation fractionnée fut d'environ 30 %; les produits qui aprés l'élimination de l'éther acétylacétique au moyen de sulfite ne furent distillés qu'une à deux fois donnèrent de pareils résultats.

D'autres presque théoriques furent obtenus quand je pris au lieu de l'éther diacétylacétique libre son dérivé sodique dont je l'isolai en ajoutant la quantité d'acide nécessaire. D'abord j'ai essayé de trouver au moyen d'un indicateur tel que l'acide rosolique, le tournesol ou la teinture de cochenille un indice de la quantité nécessaire de l'acide; mais j'observai que le liquide réagit comme un acide sur ces substances longtemps avant que tout l'éther diacétylsodacétique soit décomposé. C'est pourquoi je calculai la quantité d'acide (j'ai employé l'acide acétique) d'après le poids du composé sodique et je l'ajoutai en petit excès. L'éther diacétylacétique étant mis en liberté je fis bouillir la solution jusqu'à ce qu'il eût disparu; j'ajoutai de l'acide rosolique et je dosai l'acide acétique libre avec une lessive de potasse de valeur connue.

Les solutions dont je me suis servi avaient les valeurs suivantes: celle de l'acide acétique contenait en 10 c.c. 2.402 équiv. en mgr. celle de potasse en 10 c.c. 0.955 éq. en mgr.

I. 2.1820 gr. du composé sodique furent dissout en 47.1 c.c. d'acide acétique. D'après le calcul 46.8 c.c. seulement étaient nécessaires, il y eut donc un excès de 0.3 c.c. correspondant à 0.75 c.c. de potasse. Après l'ébullition qui avait duré 25 minutes, l'éther diacétylacétique avait disparu et 114.4 c.c. de solution de potasse furent nécessaires pour saturer l'acide libre. 113.65 c.c. indiquent donc l'acide acétique devenu libre et dont la quantité s'élève à 0.6512 gr.

II. 2.0432 gr. du composé sodique furent dissous en 44.1 c.c. d'acide acétique (0.3 c.c. en excès). Après une ébullition de $^3/_4$ d'heure il me fallait 108 c.c. de potasse

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

dont 107.25 c.c. indiquent l'acide acétique montant à 0.6145 gr.

Exprimé en centièmes du composé sodique l'acide acétique trouvé est. I. 29.8, II. 30.1 ; calculé 30.93.

Dans ces expériences j'ai constaté en même temps la production de l'éther acétylacétique. Après le titrage les liquides furent épuisés par l'éther qui après évaporation laissa un résidu bouillant à environ 180° et dont je déterminai la densité de vapeur selon la méthode de M. V. Meyer,

Voici le résultat:

Poids de la subst. 77.4 m.gr.; vol. d'air déplacé à 25° 16.2 c.c.; hauteur du baromètre à 22° 756 m.m.

Trouvé.		Calculé pour $C_6H_{10}O_3$
4.20	D	4.51

La décomposition de l'éther diacétylacétique produite par l'ébullition avec des acides faibles est plus compliquée parce que l'éther acétylacétique se décompose alors en même temps. Après un chauffage d'une heure avec de l'acide sulfurique faible non seulement l'éther diacétylacétique mais aussi tout l'éther acétylacétique fut décomposé. Après un chauffage d'une heure avec de l'acide acétique de 80 % et neutralisation, je pus encore retirer du liquide, au moyen d'éther, de l'éther acétylacétique non décomposé. Le liquide restant après la distillation de l'éther, distilla presque totalement á 180°. Une détermination de la densité de vapeur selon la méthode de M. V. Meyer dans la vapeur de crésol donna les résultats suivants:

Poids de la substance 73.9 m.gr.; vol. d'air déplacé à 25° 14.7 c.c.; baromètre à 22° 756 m.m.

Trouvé.		Calculé pour $C_6H_{10}O_3$.
4.42	D	4.51

Action du chlorure d'acétyle sur les éthers diacétylsodacétique et diacétylacétique. Si le chlorure d'acétyle réagissait d'une façon normale sur l'éther

diacétylsodacétique, le chlorure de sodium et l'éther triacétylacétique devraient se former. Afin d'examiner cette réaction je suspendis le dérivé sodique dans de l'éther sec, j'ajoutai la quantité calculée de chlorure d'acétyle purifié soigneusement du gaz chlorhydrique, et je chauffai pendant une heure à un réfrigérant ascendant. La masse en suspension se transforma en chlorure de sodium et fut séparée du liquide par filtration. Après l'évaporation de l'éther j'obtins un résidu qui fournit par la distillation non l'éther triacétylacétique mais bien l'éther diacétylacétique; à en juger par l'odeur les parties qui passaient en premier lieu pourraient contenir de l'anhydride acétique. L'identité du corps obtenu avec l'éther diacétylacétique fut prouvée par un grand nombre d'expériences. La substance distillait sous une pression de 35 m.m. principalement à 115°—117° (non corrigé); ce ne fut qu'à la fin de la distillation que le thermomètre monta de quelques degrés.

La densité de vapeur déterminée selon la méthode de M. Hofmann dans la vapeur d'aniline donna les résultats suivant. Poids de la substauce 51.9 m.gr.; température de la vapeur 184°.5; volume de la vapeur 89.6 c.m.; baromètre (corrigé) 757 m.m.; hauteur du mercure (corrigé) 661 m.m.

Trouvé.		Calculé pour.	
		$C_8H_{12}O_4$	$C_{10}H_{14}O_5$
5.96	D	5.97	7.43

L'analyse élémentaire fournit les chiffres suivants:

0.2946 gr. donnèrent 0.6068 gr. CO_2 et 0.1885 gr. H_2O.

Trouvé.		Calculé pour.	
		$C_8H_{12}O_4$	$C_{10}H_{14}O_5$
56.17	C	55.81	56.07
7.11	H	6.98	6.54

1.1669 gr. bouillis avec de l'eau pendant une demi-heure donnèrent 0.4035 gr. d'acide acétique.

Trouvé.	Calculé pour.	
	$C_8H_{12}O_4$	$C_{10}H_{14}O_5$
34.6 %	34.9	56.07

Le poids spécifique déterminé à l'aide d'un picnomètre, vu la petite quantité que j'avais encore à ma disposition, fut trouvé à 15° de 1.105. La réaction avec le chlorure ferrique s'accordait avec celle de l'éther diacétylacétique.

Comme il était possible de supposer que l'éther triacétylacétique s'était bien formé mais avait été décomposé par la distillation, j'ai répété l'expérience, mais au lieu de distiller le produit je l'ai chauffé au bain-marie sous une pression très faible pour éloigner les corps volatils. Le résidu, faiblement coloré en jaune, fut placé pendant quelque temps dans le vide sur de l'acide sulfurique. L'analyse a fourni les résultats suivants:

0.3219 gr. donnèrent 0.6566 gr. CO_2 et 0.2068 gr. H_2O.

Trouvé.		Calculé pour.	
		$C_8H_{12}O_4$	$C_{10}H_{14}O_5$
55.63	C	55.81	56.07
7.20	H	6.98	6.54

La décomposition par l'eau donna:

I. de 1.8726 gr. de substance après une ébullition d'une demi-heure 0.6893 gr. d'acide acétique.

II. de 0.7858 gr. dans les mêmes conditions 0.29505 gr.

Trouvé.		Calculé pour.	
I.	II.	$C_8H_{12}O_4$	$C_{10}H_{14}O_5$
36.8 %	37.5 %	34.9	56.07

Une autre fois j'obtins de la même manière un résidu un peu plus coloré que le précédent. La décomposition par l'eau donna les chiffres suivants:

I. de 0.8307 gr. furent obtenus 0.3797 gr. d'acide acétique;

II. de 0.8158 gr. 0.3751 gr.

Trouvé.		Calculé pour.	
I.	II.	$C_8H_{12}O_4$	$C_{10}H_{14}O_5$
45.7 %	46.0 %	34.9	56.07

Ces chiffres quoique plus élevés que les précédents sont encore beaucoup trop bas pour l'éther triacétylacétique. Jus-

qu'ici je n'ai pas réussi à établir avec certitude si dans la réaction décrite l'éther triacétylacétique se forme ou non. Le trop d'acide acétique que j'ai trouvé dans la décomposition par l'eau peut être aussi bien causé par une impureté de l'éther diacétylacétique (p. e. de l'anhydride acétique) que par la présence de l'éther triacétylacétique. Le fait que, par la distillation, on obtient de l'éther diacétylacétique n'est pas en contradiction avec l'opinion émise en dernier lieu, car il est fort possible que l'éther triacétylacétique perdrait à une haute température un groupe acétyle, de même que l'éther acétylacétique semble dans ces conditions se former de l'éther diacétylacétique.

J'ai encore essayé d'obtenir l'éther triacétylacétique en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'éther diacétylacétique lui même. Les substances mêlées en quantités équivalentes furent chauffées ensemble au bain-marie. Je n'observai aucune réaction et lorsque j'eus chassé le chlorure par une distillation sous une pression de 40 m.m. le résidu donna par l'ébullition avec de l'eau une quantité d'acide acétique telle que l'exige l'éther diacétylacétique.

Action de l'iodure d'éthyle sur l'éther diacétylsodacétique. J'ai essayé cette réaction pour obtenir d'une seconde façon l'éther éthyldiacétylacétique, que j'avais déjà préparé par l'action du chlorure d'acétyle sur l'éther éthylacétylsodacétique (voir p. 265). Un chauffage des deux corps en tube clos à 100° ne produisit aucune réaction mais à 150° ou plus haut une transformation eut lieu. Après 2 heures environ de chauffe à cette température, le résidu fixe du tube ne contenait presque plus rien du composé sodique mais se composait principalement d'iodure de sodium. Une quantité de 50 gr. d'éther diacétylsodacétique fut chauffée de la façon décrite avec un excès d'iodure d'éthyle; ensuite l'iodure de sodium fut dissout dans l'eau qui sépara une couche oléagineuse que j'ai soumise, après l'avoir séchée, à une distillation fractionnée. D'abord elle

distillait entre des limites très larges et quoique la majeure partie passât à environ 200° le thermomètre monta à la fin au dessus de 300° tandis qu'un résidu assez considérable restait dans le ballon. La partie principale distillait bientôt de 192°—205° et l'analyse d'une fraction recueillie entre 195° et 199° (non corrigé) donna les chiffres suivants:

0.2658 gr. donnèrent 0.5928 gr. CO_2 et 0.2138 gr. H_2O.

Trouvé.		Calculé pour $C_8H_{14}O_3$
60.82	C	60.76
8.94	H	8.86

D'après ces résultats il était probable qu'il s'était produit de l'éther éthylacétylacétique. A la vérité la fraction examinée donna une coloration d'un violet rouge avec le chlorure ferrique mais cet écart pourrait s'expliquer par une impureté.

Pour rechercher une petite quantité d'éther éthyldiacétylacétique je réunis de nouveau les fractions différentes de la distillation précédente et je les traitai avec une lessive de potasse dans laquelle l'éther éthyldiacétylacétique est insoluble. Une petite partie seulement resta libre et celle ci fut séchée et fractionnée. La majeure partie distillait au dessus de 210° et puisque les parties bouillant plus haut ne donnaient aucune coloration avec le chlorure ferrique, aussi peu que l'éther éthyldiacétylacétique, j'ai analysé la fraction de 225°—235° (non corrigé). Les chiffres trouvés sont les suivants:

0.1963 gr. donnèrent 0.4531 gr. CO_2 et 0.1612 gr. H_2O.

Trouvé.		Calculé pour.	
		$C_9H_{16}O_3$	$C_{10}H_{16}O_4$
62.95	C	62.79	60.—
9.12	H	9.30	8.—

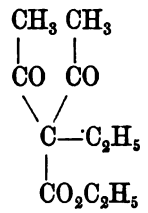
Ce résultat semble donc indiquer la présence d'un tout autre composé, qui se forme en quantité si minime, que je ne pus l'examiner davantage pour le moment.

Une fraction bouillant un peu plus bas (de 215°—225°) et donnant une coloration rouge avec le chlorure ferrique fut analysée.

0.2527 gr. donnèrent 0.5736 gr. CO_2 et 0,2076 gr. H_2O ou 61.91 % C et 9.13 % H.

Il appert donc que dans les conditions dans lesquelles j'ai opéré, il ne se forme ni éther éthyldiacétylacétique ni isomère.

ÉTHER ÉTHYLDIACÉTYLACÉTIQUE.



Ce corps fut obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur une solution éthérique de l'éther éthylacétylsodacétique anhydre. Le composé sodique fut dosé par titrage et un petit excès de chlorure y fut ajouté. La réaction se passa très régulièrement; instantanément un précipité de chlorure de sodium se déposa, il fut séparé par filtration, la solution donna après l'évaporation de l'éther et la distillation fractionnée du résidu, l'éther éthyldiacétylacétique.

Sous la pression ordinaire la majeure partie distillait entre 200° et 240° (non corrigé) et en continuant de fractionner je ne pus obtenir un point d'ébullition constant à cause d'une décomposition partielle.

J'ai pris pour l'analyse I une partie distillant entre 225° et 235° provenant d'un essai préalable sur petite échelle; pour l'analyse II j'ai employé la fraction de 220°—237° (non corrigé).

I. 0.2703 gr. donnèrent 0.5927 gr. CO_2 et 0.1980 gr. H_2O
II. 0.2973 „ „ 0.6512 „ „ „ 0.2133 „ „

Trouvé.			Calculé pour.
I.	II.		$C_{10}H_{16}O_4$
59.80	59.74	C	60.—
8.14	7.97	H	8.—

J'ai déterminé encore la densité de vapeur de la fraction 232°—237° dans la vapeur d'aniline selon la méthode de M. Hofmann et j'ai obtenu les résultats suivants:

I. Poids de la subst. 49.2 mg.; temp. de la vap. 180°; vol. de la vap. 88.5 c.c. barom. (corrigé) 751.9 m.m.; haut. du merc. (corrigé) 669.5 m.m.

II. Poids de la subst. 48.9 m.gr.; temp. de la vap. 176°; vol. de la vap. 87.9 c.c.; barom. (corr.) 751.4 m.m.; haut. du merc. (corr.) 673.3 m.m.

Trouvé.			Calculé pour.
I.	II.		$C_{10}H_{16}O_4$
6.58	6.89	D	6.94

Quoique ces résultats démontrent qu'on peut obtenir l'éther éthyldiacétylacétique de la façon décrite, il vaut cependant mieux, en vue du rendement et de la pureté du produit de distiller sous une pression réduite; cependant une faible décomposition se produit toujours, ainsi que l'indique le dégagement d'un peu d'acide carbonique. De 55.5 gr. d'éther éthylacétylacétique je pus obtenir par une seule distillation sous faible pression environ 52 gr. du composé diacétylique assez pur. Sous une pression de 50 m.m. la majeure partie distillait entre 144° et 150° gr. (non corrigé).

L'éther éthyldiacétylacétique forme un liquide incolore presqu'insoluble dans l'eau et dans les lessives alcalines faibles, ne donnant aucune coloration avec le chlorure ferrique [1]). Le poids spécifique de la substance distillée sous pression ordinaire, déterminé à l'aide de la balance de Westphal fut trouvé de 1.044 à 15°; celui de la substance distillée sous faible pression était un peu plus bas, de 1.031 à 1.037 à 15°.

Action de l'ammoniaque en solution alcoolique. Si l'on ajoute à un volume d'éther éthyldiacétylacé-

1) Si on laisse l'éther longtemps en contact avec le réactif, une faible coloration d'un bleu violet se montre à la fin, à cause de la formation d'un peu d'éther éthylacétylacétique. Or il est connu que le dernier aussi ne produit la coloration qu'après quelques instants, mais la cause réside dans la faible solubilité de cet éther dans l'eau, car si l'on ajoute un peu d'alcool la couleur apparait instantanément et très intense.

tique environ le double d'une solution d'ammoniaque dans l'alcool absolu saturée à froid, on observe un dégagement de chaleur assez considérable. Dans l'examen de cette réaction j'ai refroidi la solution afin d'éviter une trop grande perte d'ammoniaque et lorsque après quelques heures l'odeur ammoniacale était encore assez forte, je l'ai placée dans le vide sur de l'acide sulfurique. L'excès d'ammoniaque et la majeure partie de l'alcool étant éliminés de cette façon, de grands cristaux incolores se formèrent dans le liquide oléagineux restant. Le liquide fut décanté et les cristaux furent lavés avec de l'éther sec, dans lequel ils n'étaient pas très solubles. Le point de fusion des cristaux, qui sont très solubles dans l'eau, fut déterminé dans un petit tube fermé avec des précautions contre l'accès de l'humidité.

La première fois le corps fond toujours à 79°.5—80°.5 mais la seconde fois je trouvai toujours 10° plus bas. Je présumais avoir entre les mains de l'acétamide ce qui est prouvé aussi par les résultats de l'analyse, mais je n'ai pu trouver qu'on ait jamais observé cette anomalie dans le point de fusion.

I. 0.2873 gr. donnèrent 0.4266 gr. CO_2 et 0.2209 gr. H_2O
II. 0.2387 „ „ 47.6 c.c. d'azote à 15° sous une pression de 745 m.m. à 10°.

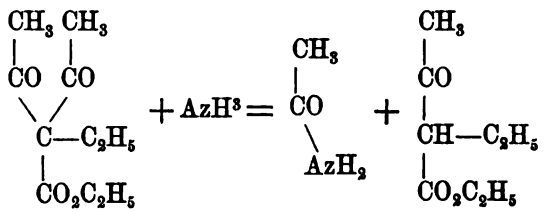
Trouvé.		Calculé pour C_2H_5AzO.
40.50	C	40.68
8.54	H	8.47
23.46	Az	23.73

Le liquide décanté des cristaux fut secoué avec de l'eau pour enlever l'acétamide dissoute, puis séché et distillé. Une grande partie distilla entre 194° et 200° (non corrigé) et donna avec du chlorure ferrique et de l'alcool faible la coloration de l'éther éthylacétylacétique; le peu qui bouillait plus haut donna la même coloration et contenait probablement un peu d'éther éthyldiacétylacétique non attaqué.

Pour surcroît je me suis assuré que l'éther éthylacétyl-

acétique n'est pas attaqué par l'ammoniaque alcoolique dans les conditions décrites.

La réaction de l'ammoniaque alcoolique sur l'éther éthyldiacétylacétique peut être représentée par l'équation suivante:



Action de l'ammoniaque en solution aqueuse. Cette action ne se passe que lentement à cause de l'insolubilité de l'éther éthyldiacétylacétique dans l'eau. Même après 24 heures il semblait que la majeure partie ne fut pas encore attaquée, cependant il y avait quelques cristaux qui fondaient à 58°.5—59°.5 et ne se solidifiaient qu'à une température beaucoup plus basse; ils étaient insolubles dans l'eau et très solubles dans l'éther. Les propriétés de ce produit s'accordent avec celles d'un produit que M. Geuther [1]) a obtenu par l'action de l'ammoniaque aqueuse sur l'éther éthylacétylacétique, et que j'ai préparé aussi pour le comparer au mien. On s'explique aisément sa formation en ce que l'éther éthyldiacétylacétique est attaqué par l'eau avec production de l'éther éthylacétylacétique.

Action d'une solution aqueuse très faible de potasse. J'ai fait un essai provisoire mais même après quelques semaines l'éther était encore inattaqué pour la majeure partie. Par l'addition d'alcool une décomposition eut lieu consistant dans l'élimination d'un des groupes acétyle.

---

1) Nachrichte Königl. Ges. d. Wissensch. z. Göttingen 1863 p. 281. Jenaische Zeitschrift 2 p. 387.

En donnant dans ce mémoire les formules des corps que j'ai décrits je me suis servi de la formule des M.M. FRANKLAND et DUPPA pour l'éther acétylacétique, qui est acceptée par la plupart des chimistes, et non de celle de M. GEUTHER. En comparant tout ce qui a été avancé pour et contre cette formule je suis arrivé à la conclusion qu'elle est de beaucoup préférable. Je ne reproduirai pas ici toutes les preuves [1]) qui sont sans doute assez connues des chimistes, mais je me bornerai à fixer encore un instant l'attention sur la curieuse propriété des composés diacétyliques que j'ai examinés, qui est d'échanger très facilement l'un des groupes acétyle contre un atome d'hydrogène et ceci bien qu'il soit lié directement au carbone quelle que soit la formule dont on se serve.

Jusqu'ici on n'a pas réussi à produire la réaction inverse, c'est-à-dire à substituer un atome d'hydrogène de l'éther acétylacétique, directement par un groupe acétyle, ni à l'aide de l'anhydride acétique ni à l'aide du chlorure d'acétyle; mais on est en droit de se demander si une telle substitution d'un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone ne serait pas possible dans un autre cas.

Souvent on déduit la présence du groupe hydroxyle de la facile production d'un dérivé acétylique par l'action du chlorure ou de l'anhydride acétique et de la facile décomposition du produit ainsi obtenu par l'eau. Mais il appert de plus en plus que la façon de se comporter d'un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone dépend beaucoup des autres atomes ou groupes liés en même temps au même atome de carbone; je pourrais citer comme exemples: l'acide cyanhydrique, l'éther malonique, les composés nitrés et beaucoup d'autres corps. Selon mon opinion il serait fort possible qu'un tel atome d'hydrogène, soit sous l'influence de quelques groupes soit par un arrangement déterminé d'atomes,

1) Je les ai réunies dans ma thèse pour le doctorat ès sciences. Leide 1884, VAN DER HOEK frères.

pourrait être remplacé directement par le groupe acétyle au moyen du chlorure ou de l'anhydride acétique. Dès qu'un tel cas aura été constaté on ne pourra plus déduire de la production d'un dérivé acétylique, la présence d'un groupe hydroxyle; pour le moment, ainsi qu'il résulte de mes expériences, la facilité avec laquelle un dérivé acétylique est attaqué par l'eau et laisse remplacer le groupe acétyle par un atome d'hydrogène n'est déjà plus une preuve à l'appui de la présence d'un acétate.

Par la méthode qui m'a permis de préparer l'éther diacétylacétique on pourra sans doute introduire encore d'autres résidus d'acides tant des acides mono- que polybasiques; ainsi une extension de ces recherches dans une autre direction sera possible aussi. J'espère m'en occuper dans la suite.

Laboratoire de chimie organique de
Leide. *l'Université. Juillet.* 1884.

EXTRAITS.

Solubilité des corps solides dans l'eau à différentes températures [1]).

PAR M. J. L. ANDREAE.

Quoique la connaissance de la solubilité des corps solides dans l'eau soit d'une grande importance pour la théorie des solutions, les données expérimentales que nous possédons à ce sujet n'ont pas toute la précision désirable. On arrive à cette conclusion en comparant les observations des différents auteurs, faites à des températures égales ou à peu près égales,

Pour la solubilité du chlorure de potassium à 0° par exemple MULDER a trouvé une valeur, qui diffère de 2.5 % de celle, trouvée par GAY-LUSSAC, tandis qu'entre les résultats de ce dernier et ceux de M. DE COPPET il y a une différence de 4 %. Pour l'azotate de potassium, dont la solubilité accroît rapidement avec la température, quelques nombres obtenus par MULDER sont plus petits que ceux trouvés par GAY-LUSSAC à une température inférieure.

Ces différences l'auteur les attribue principalement aux causes suivantes:

1) Journal für praktische Chemie N. F. 29, p. 456.

1. On prépare les solutions saturées de deux manières. On ajoute de l'eau à un excès du sel à une température constante en secouant de temps en temps; ou bien on prépare une solution saturée du sel à une température plus élevée et on laisse le liquide se refroidir jusqu'à la température, à laquelle on veut faire la détermination. On y maintient la solution pendant quelque temps en l'agitant parfois. La première méthode donne souvent des résultats trop bas, tandis que ceux obtenus selon la seconde peuvent être trop élevés; car, ainsi qu'on le voit aisément, celle-ci peut donner des solutions sursaturées, celle-là des solutions non saturées. La précision des résultats dépend du temps, pendant lequel le liquide est secoué.

2. L'incertitude dans la détermination de la température est une deuxième source d'erreur, surtout pour les sels dont la solubilité accroît rapidement avec la température. Depuis peu seulement on a commencé à se servir de régulateurs, qui permettent de maintenir pendant plusieurs heures un espace quelconque à une température constante.

3. Pour doser le sel contenu dans la solution saturée, on chauffe d'ordinaire une quantité pesée du liquide et on détermine le poids du résidu. Quand on éloigne l'eau en faisant bouillir la solution, une perte de sel a lieu, surtout vers la fin de l'opération.

4. Le degré de pureté des sels employés influence naturellement sur les résultats. On ne peut nullement se rendre compte de la grandeur de cette influence, puisque, pour la plupart, les expérimentateurs ne font pas mention de la préparation des sels.

L'auteur a tâché d'éviter ces sources d'erreur autant que possible. Il s'est servi de trois méthodes, qui se controlent mutuellement. Il a employé en outre un régulateur, qui permet de tenir constante à 0.05° près la température d'un bain-marie pendant plusieurs heures, tandis qu'il a chassé l'eau de la solution saturée à une température située au dessous du point d'ébullition. Enfin il a purifié avec soin les

sels employés et il a expérimenté avec des substances de diverses provenances.

Suivant la première méthode, employée par M. A. un ballon fermé à l'émeri et presqu'entièrement rempli d'eau et d'un excès de sel est fixé perpendiculairement sur un axe horizontal, qui fait environ un tour par seconde. Le ballon se trouve dans un bain-marie de température constante. Après l'avoir fait tourner pendant une heure ou une heure et demie on dépose le flacon dans le bain-marie de telle sorte, que son col seulement sorte de l'eau. Quand le sel s'est déposé, on remplace le bouchon par un autre en caoutchouc, qui est percé de deux tubes en verre. En soufflant (avec la bouche) dans l'un, la solution saturée passe par l'autre tube dans un petit ballon taré à col long, que l'on ferme par une boule de verre, et que l'on pèse. Pour éviter l'évaporation autant que possible on met ce ballon dans de l'eau froide, quand la température de la solution est égale à, ou excède 30°. Dans ces cas on chauffe aussi d'avance le tube, qui sert à faire passer la solution dans le petit ballon. L'auteur s'est persuadé par des expériences préalables, que la perte d'eau dans cette opération est très-minime; en transportant 30 à 40 grammes d'eau de la manière décrite la perte se montait à la température ambiante à environ 1 milligramme, à 60° à environ 4—5 milligrammes. Pour évaporer le liquide on met le ballon contenant la solution dans de l'eau de 95°; l'eau est chassée en faisant passer un courant d'air sur le liquide. Pour en enlever les dernières traces on chauffe à la fin le ballon dans une étuve à air, par laquelle passe un courant d'air lent. La température de cette étuve varie selon la nature du sel; le sulfate de sodium p. e. perd facilement les dernières traces d'eau, tandis que le chlorure de sodium les retient très-longtemps. En employant cette manière de sécher on n'éprouve pas de perte de sel, quand on chauffe lentement et quand on ferme à demi le col du ballon.

La deuxième méthode ne diffère de la première qu'en ce

que l'eau et le sel sont secoués d'abord pendant quelque temps à une température plus élevée et ensuite encore, pendant une heure ou une heure et demie à la température, à laquelle la détermination doit être faite.

En travaillant selon la troisième méthode on détermine la température à laquelle une quantité connue du sel vient de se dissoudre dans un poids connu d'eau. L'auteur ne donne que le principe de sa méthode. Il emploie un tube capillaire, qui s'élargit à l'un de ses bouts, tandis que l'autre est courbé perpendiculairement et se termine en un réservoir en verre d'un volume d'environ 20 centimètres cubes. Le tube capillaire est divisé en millimètres; il est calibré avec soin. Après avoir déterminé le poids de l'instrument entier et le volume des divisions du tube et du réservoir, on introduit dans ce dernier un poids connu du sel et un poids connu d'eau de telle sorte, que le liquide remplit le réservoir et une petite partie du tube capillaire. En se servant du même mécanisme, que l'on avait déjà employé, on fait tourner l'appareil de la sorte que le sel traverse l'eau deux fois pendant chaque rotation. On note alors à des températures différentes (que l'on tient constantes au moins pendant une demi-heure), les divisions correspondant au niveau du liquide dans le tube capillaire. Tant qu'un excès de sel se trouve dans le réservoir, le volume du mélange n'accroît que lentement avec la température; quelquefois aussi il décroît. Aussitôt que la dernière particule de sel est dissoute la dilatation croît sensiblement. Quand on représente par des courbes les relations de la température avec le volume du liquide, on obtient deux lignes, ayant un point de commun. L'abscisse de ce point est la température de la saturation, tandis que l'ordonnée représente le volume de la solution saturée.

M. A. s'est servi dans ces recherches d'un thermomètre normal de Geissler, dont les points fixes 0 et 100 furent déterminés plusieurs fois. L'instrument avait été confronté avec un thermomètre étalon de Kew's Observatory.

CHLORURE DE SODIUM.

L'auteur a déterminé la solubilité de cette substance suivant les deux premières méthodes. Il a employé deux sels de différentes provenances. L'un avait été préparé de la manière suivante. On calcina le bicarbonate de soude du commerce, qui avait été lavé auparavant aussi longtemps qu'il contenait des traces d'acides sulfurique et chlorhydrique. Le carbonate obtenu fut recristallisé dans de l'eau et transformé en chlorure en y ajoutant de l'acide chlorhydrique. Le chlorure fut chauffé jusqu'à une température voisine du point de fusion et recristallisé. La solution de ce sel présentait une réaction neutre; la seule impureté, qu'on pût trouver, était une trace de fer, tellement minime d'ailleurs, qu'on ne pouvait la découvrir avec du ferrocyanure de potassium. L'autre sel fut obtenu en recristallisant du sel gemme; on ajouta ensuite à sa solution aqueuse de l'acide chlorhydrique concentré. On lava le chlorure précipité avec de l'acide chlorhydrique dilué, on le sécha et on chassa l'acide libre en chauffant. On répéta ces opérations encore une fois. De même que le précédent, ce sel ne contenait d'autre impureté qu'une trace de fer.

L'auteur trouve, que la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau est constante de 0° à 4° et est égale à 35.630 [1]). Le tableau suivant de la solubilité au dessus de 4° a été calculé des données expérimentales par interpolation.

Température.	Solubilité.
10	35.695
20	35.825
30	36.03
40	36.32
50	36.67
60	37.06
70	37.51
80	38.00

1) L'auteur nomme *solubilité* la quantité du sel en grammes, qui donne avec 100 grammes d'eau une solution saturée. — Tous les poids ont été réduits au vide.

Les résultats obtenus peuvent être représentés par la formule suivante (s = solubilité, t = température):

$$s = 35.63 + 0.007889\,(t - 4) + 0.0003113\,(t - 4)^2.$$

En prenant les températures pour abscisses, les solubilités pour ordonnées, on obtient pour les températures au dessus de 4° une courbe convexe vers l'axe des abscisses.

CHLORURE DE POTASSIUM.

L'auteur a préparé ce sel de la manière suivante. Il recristallisa deux fois le chlorate de potassium du commerce, qui fut ensuite séché et décomposé en le chauffant lentement dans une capsule de platine. Après avoir été fondu le sel fut recristallisé. Il était parfaitement neutre et ne renfermait que des traces de fer. Pour la détermination de la solubilité il fut séché à une température voisine du point de fusion.

La courbe de la solubilité est concave vers l'axe de la température; en partant de 4° elle peut être exprimée par l'équation:

$$s = 29.33 + 0.3206\,(t - 4) - 0.000577\,(t - 4)^2.$$

Le tableau suivant a été calculé au moyen de cette formule; la solubilité pour 0° seulement a été déterminée directement.

Température.	Solubilité.
0	27.99
4	29.33
10	31.23
20	34.31
30	37.275
40	40.12
50	42.86
60	45.475

SULFATE DE POTASSIUM.

Ce sel fut préparé suivant deux méthodes. En employant la première une solution concentrée d'un carbonate de potassium assez pur fut précipitée par de l'acide sulfurique

concentré, jusqu'à ce que le liquide eût une réaction acide. Le précipité de sulfate de potassium, dont l'impureté principale était de l'acide silicique, fut lavé, séché, chauffé au rouge et recristallisé. Ces opérations furent répétées encore deux fois. Le sel obtenu présentait une réaction neutre, mais il contenait une petite quantité de silice (1 sur 9000 p.); cette impureté insignifiante n'exerce pas une influence notable sur la solubilité. — Suivant l'autre méthode M. A. traita le chlorure de potassium préparé du chlorate (voir p. 276) avec un petit excès d'acide sulfurique, puis il chauffa au rouge le sulfate obtenu pour chasser l'acide libre. Le sel fut ensuite recristallisé. Dans les dosages du sel contenu dans les solutions on chauffa à la fin le résidu à une température voisine du rouge.

En interpolant, l'auteur a obtenu des nombres fournis par l'expérience le tableau suivant:

Température.	Solubilité.
0	7.354
4	8.096
11	9.406
20	11.114
30	12.968
40	14.763
50	16.495
60	18.169
70	19.752

La courbe de la solubilité consiste en deux parties, dont l'une (de 0° à 10°) est convexe, l'autre (de 10° à 70°) concave vers l'axe des abscisses. L'auteur a calculé l'équation suivante pour la partie concave:

$$s = 9.219 + 0.19404\,(t - 10) - 0.0003083\,(t - 10)^2.$$

Les déterminations de la solubilité avaient été faites selon les deux premières méthodes; l'auteur en fit encore une selon la troisième. 3.652 grammes de sulfate de potassium et 22.167 grammes d'eau se trouvaient dans le réservoir. Voici les volumes obtenus:

Température.	Volume.	Température.	Volume.
43.77	23.3138	51.52	23.3744
45.57	23.3256	53.88	23.4003
49.22	23.3521	59.97	23.4702

A 49.22° il y avait encore du sel solide dans le réservoir; à 51.52° tout était dissous; la température de la saturation doit donc se trouver entre ces deux. Pour la déterminer exactement on peut réunir par des courbes les trois premières et les trois dernières observations; ces courbes se coupent en un point, dont l'abscisse représente une température de 50°. A l'aide du tableau de la solubilité on trouve à 49.9° la température, à laquelle 22.167 grammes d'eau sont saturées par 3.652 grammes de sulfate de potassium. La concordance est donc très-satisfaisante.

AZOTATE DE POTASSIUM.

Ce sel fut préparé en recristallisant cinq fois l'azotate de potassium du commerce. — On obtint un autre sel en chauffant le chlorure de potassium employé (voir p. 276) avec la quantité nécessaire d'acide azotique, jusqu'à ce que tout le chlore fût éliminé. Dans les déterminations de la solubilité on sécha le nitrate à la fin à 250°.

M. A. a déterminé la solubilité selon les deux premières méthodes. Il a calculé une équation de chacune des deux séries d'observations; la première série donne l'équation

$$log.\, s = 1.20412 + 0.019877\,(t - 4) - 0.0000882\,(t - 4)^2$$

et la seconde

$$log.\, s = 1.20385 + 0.019896\,(t - 4) - 0.0000883\,(t - 4)^2.$$

Le tableau suivant contient les solubilités calculées suivant les deux équations et leur moyenne. La concordance des observations est très-satisfaisante; les équations ne sont cependant pas valables pour des températures supérieures à 60°.

Température.	Solubilité. 1e Méth.	2e Méth.	Moyenne.
0	13.28	13.27	13.275
10	20.90	20.89	20.895
20	31.59	31.59	31.59
30	45.85	45.86	45.855
40	63.89	63.92	63.90
50	85.48	85.55	85.51
60	109.82	109.94	109.88

L'auteur a aussi fait deux déterminations suivant la troisième méthode; les résultats s'accordent avec ceux qu'il a obtenus suivant les deux premières.

v. D.

Sur la substance vénéneuse du Taxus baccata L.

PAR M. L. J. VAN DER HARST [1]).

D'accord avec M. GROGNIER l'auteur a trouvé, que le toxique ne réside pas (ou en quantité fort minime) dans une décoction des feuilles. Une teinture alcoolique (alcool de 85 %) laisse après l'évaporation de l'alcool un résidu aqueux contenant le poison [2]).

Ce résidu aqueux est brun, de réaction acide, d'un goût acre résineux, d'une odeur (surtout à chaud) rappelant un peu celle d'une forte infusion de thé vert, mariée à celle d'une infusion de tabac. En le diluant avec de l'eau on obtient un liquide trouble bien qu'il n'y eût plus trace d'alcool dans le résidu.

---

1) Etudes sur le Taxus baccata L. Thèse pour le doctorat en pharmacie. Utrecht, J. L. Beijers, 1884.

2) La teinture avait été préparée à 60° C. pendant 48 heures. L'alcool fut évaporé au bain marie à 45° C., le liquide restant, bouilli jusqu'à ce que toute trace d'alcool eût disparu et puis filtré après le refroidissement.

Si l'on évapore prudemment le résidu jusqu'à la consistance d'un extrait, la réaction acide disparaît. Un sédiment se dépose au fond du vase et l'extrait mou qui reste n'est plus vénéneux tandis que le sédiment dissout dans l'alcool est très peu vénéneux.

Le résidu aqueux de la teinture alcoolique des feuilles est privé de ses matières colorantes, etc., par de l'éther mais celui-ci ne lui enlève pas le poison. Si le résidu ainsi purifié est rendu alcalin par le bicarbonate de soude il cède le principe vénéneux à de l'téher ou à du chloroforme. En évaporant ces dissolvants l'auteur obtint un résidu très impur, qui se colorait en rouge par l'acide sulfurique; dissout dans l'alcool il donnait après addition d'une trace d'acide chlorhydrique des précipités avec le réactif de Nessler, le tannin et l'acide phosphomolybdique, indices de la présence d'un alcaloïde.

Pour obtenir celui-ci le résidu aqueux de la teinture alcoolique filtré fut versé dans de l'eau légèrement acidulée par de l'acide chlorhydrique. Filtré de nouveau pour séparer les acides résineux précipités on y ajouta une solution froide, saturée de bicarbonate de soude jusqu'à réaction alcaline. Il se déposa un précipité floconneux, volumineux, complètement soluble dans l'éther.

La solution éthérique colorée en jaune brun fut secouée avec de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique; le liquide aqueux presque incolore fut de nouveau rendu alcalin par le bicarbonate, ce qui sépara des flocons d'un blanc pur; ces flocons furent dissouts dans l'éther. Après l'évaporation de l'éther on obtint un résidu blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans les acides faibles. Par des expériences sur des lapins on s'est assuré que c'était réellement le poison.

L'auteur communique encore les propriétés suivantes, qui diffèrent un peu de celles qu'ont données avant lui d'autres chimistes sur la substance toxique, nommée taxine.

Le goût en est salé et très légèrement amer.

Chauffée au bain marie la taxine fond en formant une masse brune, résineuse, plus difficilement soluble dans les acides.

Chauffée avec de la chaux sodée récemment calcinée elle donne des vapeurs qui colorent en bleu le papier de tournesol rouge; elle contient donc de l'azote.

La solution alcoolique est fortement alcaline.

En solution faiblement acide elle donne les précipités suivants:

avec le chlorure d'or — blanc jaunâtre.

— l'iodure de potassium iodé — rouge brun.

— le réactif de Nessler — blanc, floconneux.

— tannin — blanc.

— cyanure double de potassium et d'argent — blanc, floconneux.

— chlorure mercurique — blanc.

— dichromate de potasse — jaune brunâtre.

— l'acide picrique — jaune.

— l'iodure de potassium et de bismuth — orangé.

— — — — — — — — — — cadmium — blanc.

— l'acide phosphomolybdique — jaune citron clair.

— le phosphomolybdate de sodium — blanc jaunâtre clair.

L'acide sulfurique concentré la colore d'abord rouge de sang, puis pourpre; le réactif de Frohde produit une coloration d'abord brun d'acajou, puis brun rouge enfin bleu violet.

L'acide azotique la colore en jaune clair quand on chauffe; l'addition d'une trace d'acide sulfurique rend la couleur un peu plus foncée.

Le chlorure platinique ne donne point de précipité même dans la solution chlorhydrique à peu près neutre.

Ni les précipités ni la substance elle même ne pouvaient être obtenus à l'état cristallisé. Si l'on laisse évaporer une solution alcoolique neutralisée par l'acide chlorhydrique, à la température ordinaire, le sel qu'on obtient n'est presque pas soluble dans l'eau; un peu d'acide chlorhydrique le dissout.

La taxine est soluble outre dans les liquides déjà indiqués, dans le chloroforme, l'essence de pétrole et l'alcool amylique.

Bouillie avec de l'eau elle ne donne pas de vapeurs alcalines; mais dès qu'on ajoute un alcali les vapeurs ont une réaction alcaline. Ni par une ébullition avec des acides ni avec des alcalis il a été possible de trouver un corps sucré.

A cause de la grande tendance de la taxine à se décomposer l'auteur n'a pas pu se procurer à l'état pur une quantité suffisante pour l'analyse élémentaire. Il a cependant trouvé que dans le sang et dans l'urine des animaux empoisonnés par la taxine on peut démontrer la présence de ce poison en suivant la même méthode par laquelle il l'avait extrait des feuilles.

On ajoute un peu d'acide chlorhydrique et de l'alcool très fort et l'on procède avec la liqueur alcoolique comme il a été indiqué. La coloration caractéristique avec l'acide sulfurique et la réaction avec l'acide phosphomolybdique ne manquaient jamais de se produire, ainsi que la réaction physiologique sur des grenouilles.

L'auteur a ensuite constaté de nouveau que la cupule charnue des fruits du Taxus baccata n'est pas vénéneuse du tout, mais que la graine contient le même poison que les feuilles; la taxine s'y trouve sous forme de tannate, la solution se colore en bleu foncé par le chlorure ferrique et précipite une solution de colle.

Il décrit très minutieusement les symptomes de l'intoxication et conclut de ses observations que la taxine est un poison respiratoire.

A. P. N. F.

Sur l'acide propénylglycolique.

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUIJN [1]).

L'auteur a obtenu un sel de barium de cet acide en chauffant un mélange (volumes égaux) d'aldéhyde crotonique et d'acide cyanhydrique liquide en tube clos pendant 15 jours et 15 nuits à environ 40° et puis encore 10 jours à 70°—80° [2]). Le volume du mélange s'était contracté et presque toute l'aldéhyde avait disparu. Pour débarrasser le produit, légèrement coloré en brun, de l'excès d'acide cyanhydrique il le plaça dans le vide pendant quelques jours, puis il y ajouta de l'acide chlorhydrique un peu dilué. Le mélange s'échauffa bientôt et déposa du chlorure d'ammonium qui fut séparé après quelques jours. Le liquide étendu d'eau fut épuisé par l'éther, qui laissa après l'évaporation un liquide brun, fortement acide et miscible à l'eau. Il le neutralisa par l'eau de baryte et obtint par l'évaporation une croûte, qui lavée à l'alcool, fut purifiée par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude. Le sel blanc, cristallin fut analysé. Il trouva C 32.9 H 3.7 Ba 37.6 et 37.3; la théorie exige C 32.7 H 3.6 Ba 37.3.

Les solutions aqueuses de l'acide et du sel décolorent fortement l'eau de brome.

Il donne à l'acide la formule

$$CH_3 - CH = CH - CHOH - CO_2H.$$

Ayant remarqué que l'eau mère du sel de barium possédait une réaction acide il la neutralisa mais en l'évaporant

---

1) Bullet. de la Soc. chim. de Paris **42** p. 159.

2) A froid il ne se produisit aucune réaction, même après plusieurs semaines. L'auteur n'a pas non plus réussi à combiner l'aldéhyde crotorique à l'acide cyanhydrique naissant.

après, la réaction acide se manifestait de nouveau. Il attribue ce fait à l'existence d'un anhydride et croit avoir aussi obtenu par l'évaporation des dernières eaux-mères un sel amorphe d'un poly-acide.

Action de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique dilué sur l'aldol.

PAR M. C. A. LOBRY DE BRUIJN [1]).

L'aldol s'unit à l'acide cyanhydrique naissant quand on opère de la façon suivante: Une solution légérement acidulée de 12 gr. de cyanure de potassium et une solution éthérique de 10 gr. d'aldol sont introduites dans un ballon; on y ajoute goutte à goutte et en agitant constamment 23 gr. d'acide chlorhydrique de 33 % mélangés avec un volume égal d'éther. Une ou deux heures après on sépare la solution éthérique, on évapore l'éther et on agite le résidu sirupeux à deux ou trois reprises avec une petite quantité d'eau pour enlever un peu d'aldol non combiné. Le liquide épais, parfois incolore d'autres fois légèrement coloré en brun est séché sur du chlorure de calcium. Il ne se dissout dans l'eau qu'en petite quantité. Il ne peut être distillé car quand on le chauffe même dans le vide il perd de l'acide cyanhydrique.

Des dosages d'azote indiquèrent 6.4 à 6.6 %; une combinaison de deux molécules d'aldol et d'une molécule d'acide cyanhydrique exige 6.9 % d'azote [2]).

---

1) Bullet. de la Soc. chim. de Paris **42** p. 161.

2) La combustion a toujours donné un excès d'environ 3 % de carbone, une fois seulement l'auteur a trouvé C 54.2 % H 8.4 %.

L'auteur a tâché de transformer cette cyanhydrine en acide, en la chauffant au bain-marie avec de l'eau de baryte concentrée (pendant 10 jours). Le sel de barium purifié par précipitation fractionnée par l'éther sec de sa solution dans l'alcool absolu est très hygroscopique et amorphe et se colore en brun à l'air. L'analyse n'a pas donné de résultats décisifs. L'auteur croit avoir eu affaire à un mélange.

Le sel d'argent est également amorphe, assez soluble dans l'eau et se décompose après quelque temps. La solution aqueuse est précipitée en flocons par l'azotate mercurique et l'azotate de plomb.

L'acide cyanhydrique liquide pur agit comme dèshydratant sur l'aldol. Un mélange de 1 vol. d'aldol et environ 2 vol. d'acide cyanhydrique est abandonné à lui-même pendant deux mois environ à la température ordinaire, puis versé dans l'eau. Il se rassemble au fond du vase une couche huileuse qui après quelque temps se prend en une masse de petites aiguilles qu'on fait recristalliser dans l'éther. Ce corps est identique avec l'isodialdane obtenu par Wurtz. Le point de fusion fut trouvé de 113—114°. L'analyse donna 60,45 et 60.6 % C 8.9 et 9 % H. La théorie exige 60.76 C et 8.86 H.

L'auteur a encore essayé l'action d'un autre déshydratant à savoir l'acide sulfurique d'un poids spécifique de 1.32. Un mélange de 5 gr. d'aldol et 30 gr. de l'acide se trouble après quelques heures, et se colore légérement. Une fois l'auteur a vu se former de petites aiguilles qui plus tard se sont converties en flocons. Cette portion recueillie et analysée a donné 60.9 % C 8.6 % H. Le point de fusion était d'environ 70°. D'ordinaire les flocons furent purifiés en les dissolvant dans l'alcool et en les reprécipitant par l'eau. Deux autres portions (point de fusion environ 80°; la fusion n'est pas instantanée) ont donné 62.8 et 63.2 % C 9 et 8.6 % H.

En épuisant par l'éther l'acide dont les flocons sont sépa-

rés l'auteur a obtenu une fois, après évaporation de l'éther, un liquide incolore, épais, très peu soluble dans l'eau, qu'il a séché dans le vide et analysé. Il a trouvé 63.6$^0/_0$ C 8.6$^0/_0$ H.

Des résultats de ses analyses l'auteur conclut qu'il y a eu une déshydratation, qui va jusqu'à la soustraction de 2 moléc. d'eau à 3 moléc. d'aldol.

Enfin il considère comme une condensation le phénomène que présente l'aldol de s'échauffer spontanément quelque temps après sa distillation et de devenir plus tard sirupeux, et admet, d'après la formation d'une cyanhydrine composée de 2 moléc. d'aldol. et une moléc. d'acide cyanhydrique, que la molécule de l'aldol visqueux est formée de deux molécules, et que celui-ci est donc un dialdol.

A. P. N. F.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Etude sur les propriétés de l'acide cyanique normal et de ses dérivés.

PAR E. MULDER.

CINQUIÈME PARTIE.

Une quantité de 49.3 gr. du produit brut fut réduite à 26.494 gr. après un séjour de six mois dans un exsiccateur et 1.43 gr. du composé amidé s'en cristallisa. La partie liquide décantée était de 21.119 gr. (le reste étant retenu dans la masse cristalline), après quatre mois (de séjour dans un exsiccateur) elle avait diminué jusqu'à 20.971 gr. et s'était cristallisée. Placée entre du papier buvard il en resta 2.69 gr. de cyanurate normal d'éthyle brut. Le papier fut extrait avec de l'éther (absolu), et la solution donna après évaporation 12.83 gr. d'un produit liquide, réduit après six jours à 12.79, après huit jours à 12.74 gr.; l'autre partie étant restée dans le papier. L'analyse donnait avec 0.5986 gr. du

---

1) Voir: Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. v. Wetenschappen. 2de Reeks, Deel XX, p. 375 (29 Maart 1884), (Abrév. Bv).

dernier produit 1.065 gr. de bioxyde de carbone et 0.4006 gr. d'eau; par conséquent sur 100 parties:

Carbone 48.5. Hydrogène 7.4.

L'eau de brome donnait avec 0.8073 gr. du même produit, 0.73 gr. de dépôt (réduit après deux jours à 0.726 gr.) par conséquent:

0.135 gr. de dépôt sur 0.15 gr. de matière. Ce produit liquide peut donc être considéré comme ressemblant au corps de Cloëz, et se solidifie de la même manière. Supposant, que ce produit se compose pour la moitié de cyanurate normal d'éthyle (peut-être la teneur est-elle plus forte), le produit brut (abstraction faite de l'alcool) sur 0.15 gr. aurait contenu dans ce cas 0.085 gr. de cyanurate normal d'éthyle, ce qui n'est pas probable; donc il y aurait eu polymérisation.

Une quantité de 2.0792 gr. de produit brut d'une autre préparation donna avec l'eau de brome 0,369 gr. de dépôt (après deux jours 0.356 gr.); abstraction faite de l'alcool cela correspond à 0.043 gr. de dépôt, sur 0.15 gr. de matière Ce produit brut étant frais, la quantité fut de 61 gr. qui se trouva réduite à 40 gr. après quinze jours sous un exsiccateur. De ce dernier produit 0.7505 gr. donnèrent avec l'eau de brome 0.444 gr. de dépôt (réduit en deux jours à 0.437 gr.) donc sur 0.15 gr. de matière 0.0888 gr. de dépôt; après un mois on trouva 0.0909 gr. de dépôt, donc une différence insignifiante de 0.0021 gr. Vraisemblablement il y a eu polymérisation. La quantité susdite de 40 gr. réduite par un dosage avec l'eau de brome à 37.246 gr. (une partie s'étant perdue) ne fut plus après un mois que de 35.301 gr. (le produit contenait peut-être encore un peu d'alcool). Au repos il ne s'était pas produit de dépôt de composé amidé, qui exige généralement plus de temps, même à une température relativement inférieure. Il en fut de même pour la préparation suivante du produit brut frais, il se composait de 10.736 gr., après quinze jours sous un exsiccateur il était réduit à 6.044 gr. donnant sur 0.15 gr. de

matière 0.1 gr. de dépôt avec l'eau de brome. Une quantité de 2.2053 gr. de ce produit frais donnait avec l'eau de brome 0.347 gr. de dépôt (après deux jours 0.333 gr.), donc sur 0.15 gr. de matière un dépôt de 0.038 gr. (toujours en faisant abstraction de l'alcool).

Une quantité de 0.617 gr. de produit brut après un séjour de huit mois environ sous un exsiccateur et cristallisation de la combination amidée, donna avec de l'eau de brome un dépôt de 0.45 gr. (après deux jours 0.446 gr.), par conséquent 0.109 gr. de dépôt sur 0.15 gr. de matière. Du produit frais de cette préparation, on n'avait pas fait de dosage [1]) avec l'eau de brome.

D'un produit brut d'une autre préparation conservé pendant 5 mois, une quantité de 2.009 gr. donnait avec de l'eau de brome 1.141 gr. (après deux jours 1.12) de dépôt, donc 0.08 gr. sur 0.15 gr. de matière (abstraction faite de l'alcool). Le produit d'une nouvelle préparation conservé 9 mois donnait de 1.991 gr. un dépôt de 0.938 gr. (après deux jours 0.929 gr.), par conséquent 0.07 gr. de dépôt sur 0.15 gr. de matière (abstraction faite de l'alcool). Une autre préparation donna un produit faisant en quelque sorte exception. Conservé 5 mois il fut placé sous un exsiccateur; la combinaison amidée s'étant déposée, le produit liquide se solidifiait en assez peu de temps, et 0.691 gr. de matière donnait 0.811 gr. de dépôt avec de l'eau de brome (après trois jours 0.8025 gr. par conséquent 0.176 gr. de dépôt sur 0.15 gr. de matière.

La table suivante offre un résumé des dosages faits avec de l'eau de brome:

A. contient les dosages avec le cyanurate normal d'éthyle (voir plus loin);
B. les dosages avec le produit brut;
C. les dosages avec le corps de Cloëz;

---

1) B. IV. 437; voir ce Rec. T. II. p. 146.

D. les dosages avec le produit brut après un séjour dans un exsiccateur;

E. les dosages faits avec un produit brut après un séjour dans un exsiccateur et cristallisation de la combinaison amidée;

F. contient un dosage avec un produit retiré de celui qui est mentionné sous E, lequel produit solidifié fut placé entre du papier buvard; après avoir extrait ce papier avec de l'éther (absolu) on évapora celui-ci qui fournit le produit dont il est question.

Numéro des dosages	A [1])	B [2])	C [3])	D [4])	E [5])	F [6])
1	0.279	0.034	0.0873	0.0888 *a*)	0.119 (5 m.)	0.135
2	0.3515	0.032	0.13 (après 5 m.	0.0909 (1 m.)	0.109 (8 m.)	
3	0.295	0.032	0.159 (16 m.)	0. 1 *b*)	0.176 (5 m.)	
4	—	0.038	0.142	0.0445 (durée inconnue)		
5	—	0.043	0.146			
6	—	0.08 (5 m.)	0.146			
7	—	0.07 (9 m.)	0.144			
8	—	—	0.149 (8 m.)			

La quantité de dépôt avec de l'eau de brome est donnée en gr. et est calculée sur 0.15 gr. de matière, abstraction

1) B. III, 161; voyez ce Rec. T. I, p. 215; B. IV, 427 ce Rec. T. II, p. 137.

2) B. IV, 427, 428; ce Rec. T. II, p. 137, 138; B. V, 377; ce mém. pag. 289.

3) B. III, 161; ce Rec. T. I, p. 215; B. IV, 432, 433; ce Rec. T. II, 141, 142; B. V, 390. Ce mém. pag. 298, 299.

4) B. IV, 427; ce Rec. T. II, p. 137; B. V, 376. Ce mém. pag. 288.

5) B. IV, 435; ce Rec. T. II, p. 144; B. V, 377. Ce mém. p. 289.

6) B. V, 375, 376. Ce mém. p. 287, 288,

a) Brut frais 0.043, voir sous B.

b) Brut frais 0.038 voir sous B.

faite de la teneur en alcool. On prenait 0.6 gr. de produit liquide ou solide notamment du produit brut après un séjour dans un exsiccateur, ou du corps de Cloëz ou du cyanurate normal d'éthyle, ou 1 gr. de produit brut dissout dans 100 c.c. d'eau et on les précipitait avec 42 c.c. d'eau de brome. M. représente les „mois et s. les semaines". Les dosages furent faits à une température relativement basse (et pas en été).

Qu'on remarque encore une fois [1]), que la méthode avec l'eau de brome laisse un peu à désirer, surtout en ce qui concerne en premier lieu la manière de calculer la teneur en cyanurate normal d'éthyle du dépôt. C'est pour cette raison qu'on a fait de nouvelles déterminations, pouvant servir de base, avec le cyanurate normal d'éthyle.

I. 0.329 gr. du cyanurate, préparé d'après la méthode indiquée déjà, donnait 0.476 gr. de dépôt avec de l'eau de brome (après trois jours 0.4655), donc 0.217 gr. de dépôt sur 0.15 gr. de matière [2]).

II. 0.305 gr. de ce cyanurate, cristallisé d'une solution aqueuse à une basse température, donnait 0.462 gr. de dépôt (après deux jours 0.371), donc 0.227 gr. sur 0.15 gr. de matière.

III. 0.3025 gr. de cyanurate, préparé comme celui de II, donnait 0.459 gr. de dépôt (après trois jours 0.439); donc 0.227 gr. sur 0.15 gr. de matière.

IV. 0.3215 gr. de cyanurate (comme II) donnait (en ajoutant à la solution 0.285 gr. d'alcool, quantité présente dans le produit brut) un dépôt de 0.481 gr. (après trois jours 0.457 gr.), donc 0.224 gr. sur 0.15 gr. de matière.

Dans ces dosages le poids des dépôts ne diminuait pas aussi rapidement dès le commencement de l'expérience; peut être ce phénomène était-il dû à ce qu'on opérait d'abord dans

---

1) B. IV. 427, 431. Voir ce Rec. T. II, p. 137, 140.

2) Des dosages avec du sublimé corrosif furent faits aussi avec ce produit; voir plus loin.

d'autres circonstances, comme celle d'une autre température, par exemple.

La teneur du produit brut, corps de Cloëz etc. en cyanurate normal d'éthyle est plus grande d'après les dernières déterminations. Nous y reviendrons plus tard.

Composition du produit brut. Les cinq premières déterminations sous B avec du produit brut frais, donnent une moyenne de 0.035 gr. de dépôt sur 0.15 gr. de matière, abstraction faite d'alcool. Le dépôt formé par la combinaison amidée y est compris également, le produit brut frais en contient environ 3 p.c. et 40 p.c. d'alcool à peu près. Restent donc 57 parties pour le cyanate et le cyanurate d'éthyle dans 100 part. du produit brut frais. Le dépôt total (avec de l'eau de brome) du produit brut frais est de 14 p.c. En supposant que la combinaison amidée donne la même quantité de dépôt que le cyanurate normal d'éthyle, et en prenant ce dépôt pour le cyanurate, le produit brut frais (l'alcool y compris) contiendrait alors 14 — 3 = 11 p.c. de cyanurate d'éthyle; mais ce nombre est trop élevé en vue des dosages donnés. En tout cas le produit brut frais pourrait contenir au moins; 57 — 14 = 43 p.c. de cyanate normal d'éthyle.

Dialyse du produit brut. On plaçait dans un reservoir cylindrique, pouvant être fermé, un petit dialyseur et l'on dialysait le produit brut avec de l'alcool pur. Cette méthode ne semble pas offrir un moyen de séparation pour le cyanate et le cyanurate.

SAPONIFICATION AU MOYEN DES ALCALIS.

A. *En solution aqueuse,* a. *avec de la soude.*

En saponifiant avec une lessive de soude le produit brut, (qui a séjourné dans l'exsiccateur et après la cristallisation

de la combinaison amidée), il pourrait se former OCAzNa, $C_3Az_3O_3HNa_2$, CO_3Na_2, AzH_3, etc. La méthode suivie pour séparer le cyanate de sodium, qui aurait pu se former fut basée sur les réactions suivantes:

1. Le cyanate de sodium: OCAzNa n'est pas décomposé en solution hydro-alcoolique, par le bioxyde de carbone, dans des circonstances à mentionner plus tard. L'éther fait cristalliser le cyanate.

2. La soude est transformée en carbonate, insoluble.

3. Le cyanurate de sodium formé: $C_3Az_3O_3HNa_2$ est facilement précipité de la solution aqueuse par de l'alcool.

Les essais suivants furent faits.

1. A une quantité de 0.2 gr. de cyanate de potassium pris au lieu de cyanate de sodium, dissoute dans 6 c.c. d'eau, furent ajoutés 80 c.c. d'alcool absolu. Après un repos de 12 heures il n'y avait pas encore de dépôt; en y ajoutant de nouveau 80 c.c. d'alcool le cyanate restait encore en solution. Du bioxyde de carbone ne troublait pas la solution; une quantité équivalente de carbonate de potassium dans 6 c.c. d'eau donnait un précipité avec 160 c.c. d'alcool. La solution primitive ne fut pas précipitée comme cela s'entend, par le nitrate de baryum, mais par du nitrate de plomb. Après dix jours la solution primitive (avec de l'alcool) déposait un peu de cyanate.

Une quantité de 0.2 gr. de cyanate de potassium dans 6 c.c. d'eau avec 160 c.c. d'alcool, après un séjour de 12 heures, avec 80 c.c. d'éther (de commerce), laissait déposer une partie de cyanate. Dans une autre expérience de cette sorte, l'éther fut ajouté chaque fois en quantité de 40 c.c.; les premiers 40 c.c. d'éther ne causaient point de dépôt.

2. Une quantité de carbonate de sodium équivalant à 0.2 gr. de cyanate de sodium fut dissoute dans 6 c.c. d'eau; 80 c.c. d'alcool précipitait presque le tout.

A une solution de soude, résultant de 0.8 gr. de sodium sur 6 c.c. d'eau, furent ajoutés 160 c.c. d'alcool. Après avoir fait passer du bioxyde de carbone, la masse gélatineuse resta

en repos pendant 12 heures et fut ensuite filtrée; le liquide filtré ne donnait en général pas plus de précipité avec le bioxyde de carbone; 80 c.c. d'éther laissaient encore déposer une minime quantité.

3. A 0.2 gr. d'acide cyanurique furent ajoutés 6 c.c. d'eau et 0.5 c.c. de lessive de soude, résultant de 0.8 gr. de sodium sur 6 c.c. d'eau; l'addition de l'alcool (80 c.c.) donnait un précipité de la combinaison $C_3Az_3O_3HNa_2$; le bioxyde de carbone ayant passé par le produit, l'éther n'en faisait déposer qu'une quantité minime. Le même résultat fut obtenu avec 0.2 gr. d'acide cyanurique et de la soude préparée par 0.8 gr. de sodium sur 6 c.c. d'eau, etc.

Autre contrôle de la méthode. On ajoutait à 0.2 gr. de cyanate de potassium dans 1 c.c. d'eau, une lessive de soude de 0.8 gr. de sodium et 6 c.c. d'eau, 160 c.c. d'alcool, on laissait passer du bioxyde de carbone etc. Le liquide filtré formait avec 10 c.c. d'éther un précipité de cyanate.

Une solution de 0.1 gr. de cyanate de potassium dans 50 c.c. d'eau donne encore un précipité avec le nitrate de plomb.

Une solution de 0.1 gr. de cyanate de potassium dans 3 c.c. d'eau ne produit plus de précipité avec le sublimé corrosif (1 gr. sur 20 c.c. d'eau); au repos, il se forme cependant un précipité.

a. Saponification des produits avec de la soude en solution aqueuse. Une quantité de 1 gr. de produit brut avec une lessive de soude de 0.8 gr. de sodium et 6 c.c. d'ean dans un tube de platine (placé dans un tube de verre), fut chauffée à 80° pendant 7 heures. Après l'opération la masse, d'une odeur pénétrante, était gélatineuse (formation de la combinaison $[C_3\ Az_3O_3HNa_2]$). Après l'addition de 160 c.c. d'alcool on laissait passer du bioxyde de carbone, la masse fut filtrée etc., l'éther ne donnait pas de précipité de cyanate.

Dans les expériences suivantes on prenait 0.4 gr. de sodium sur 6 c.c. d'eau, afin d'éviter autant que possible la saponification du cyanurate normal.

Le produit brut chauffé à 80° pendant 5 heures, et traité toutefois de la même manière, était saponifié partiellement; l'alcool formait un dépôt; ayant fait passer du bioxyde de carbone, l'éther ne donnait pas de précipité de cyanate. Afin de savoir si le cyanate normal d'éthyle se transformait en acide isocyanurique et celui-ci en acide isocyanique, on mélangeait 0.3 gr. de cyanurate normal d'éthyle avec une lessive de 0.6 gr. de sodium sur 6 c.c. d'eau et on le chauffait à 80° pendant 4 heures 0.137 gr. restait insoluble; l'alcool ne donnait pas de précipité; ayant fait passer du bioxyde de carbone, l'éther ne produisait pas de dépôt de cyanurate.

Le produit brut se laisse saponifier aussi à la température ordinaire [1]).

Le cyanate normal d'éthyle est soluble à la température ordinaire dans de la lessive soude (de 0.4 gr. de sodium sur 6 c.c. d'eau); la solution n'est pas précipitée par de l'alcool [1]).

b. Saponification avec de la potasse en solution aqueuse. On suivit à cet effet le même chemin. Une quantité de 0.1 gr. d'acide cyanurique additionnée de 3 gr. de lessive de potasse de 16.6 p. c. donnait, après neutralisation avec de l'acide chlorhydrique, 0.063 gr. de la combinaison ($C_3 Az_3O_3H_2K$); un autre essai donnait 0.108 gr. de 0.2 gr. d'acide cyanurique. Chauffé pendant 24 heures à 80° une quantité de 0.1 gr. d'acide cyanurique donnait 0.055 gr. de dépôt; à 100° 0.02 gr. seulement et à 120° (tous deux pendant 24 heures) l'acide était totalement décomposé.

Une quantité de cyanurate normal d'éthyle de 0.1 gr. chauffée à 80° pendant 24 heures (voir plus tard) ne donnait pas de dépôt, le même avait lieu avec du produit brut (privé de l'alcool et de la combinaison amidée).

---

1) Voir le mémoire suivant.

B. *Saponification avec les alcalis en solution alcoolique* [1]).

On saponifiait de la même manière, dans un tube en platine etc. Après la réaction on ajouta 6 c.c. d'eau (sur 1 gr. de potasse et 5 c.c. d'alcool employés dans le tube en platine), ensuite 155 c.c. d'alcool absolu et on fit passer du bioxyde de carbone; le tout fut filtré et additionné d'éther. On fit quantité d'essais avec de la matière à saponifier mais aussi sans cette matière et avec un peu de cyanate de potassium. Les résultats laissaient à désirer, peut-être par la déposition d'une petite quantité de la combinaison CO_3KH. On voulut donc éviter l'emploi du bioxyde de carbone.

Séparation du cyanate de potassium sans emploi du bioxyde de carbone. Une quantité de 0.2 gr. de cyanate de potassium fut mélangée avec de la potasse caustique et de l'alcool dans la proportion mentionnée, et chauffée à 80° (pendant 4 heures). Après l'essai la masse additionnée d'eau, d'alcool et d'éther donnait un dépôt de cyanate. Une quantité égale de cyanate fut traitée de la même manière, mais chauffée à 120° pendant 24 heures, il ne se formait pas de dépôt de cyanate avec l'alcool et l'éther, mais cependant la solution donnait la réaction d'ammoniaque avec le réactif de Nessler, après avoir ajouté de l'acide chlorhydrique. Partant du produit brut et chauffant à 80° ou à 100° pendant 4 ou 24 heures, la formation du cyanate de potassium ne fut pas observée.

Saponification avec le sublimé corrosif [2]). Une quantité de 2 gr. du produit brut et 0.5 gr. de chlorure mercurique furent chauffés dans un tube fermé jusqu'à 100°, ensuite jusqu'à 110° et enfin jusqu'à 120°. Dans un autre

---

1) B. IV, 439 et ce Recueil T. II, p. 150. Dans les Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. Jahrg. **16**, 276 se trouve par méprise „alcoholische Kali", mais Gal prenait la potasse en solution aqueuse.

2) B. IV. 438 et ce Recueil T. II, p. 148.

essai on chauffait immédiatement jnsqu'à 120°; le résultat semblait être sensiblement le même. La majeure quantité du chlorure est incluse, dans une combinaison insoluble, lorsqu'on opère dans ces circonstances. On dissolvait donc le chlorure dans de l'éther (absolu), et l'on chauffait à 120° pendant 4 heures. La même réaction semble avoir lieu à la température ordinaire (voir plus loin).

Le sublimé corrosif comme moyen de séparer le cyanate et le cyanurate normal d'éthyle. Une quantité de 0.317 gr. de cyanurate normal d'éthyle (cristallisé par l'alcool) fut dissoute dans l'eau (0.6 gr. de matière sur 100 c.c. d'eau) et additionnée d'un peu d'alcool (0.4 gr. sur 0.6 gr. de matière) afin de pouvoir comparer cet essai avec le produit brut. On y ajoutait 15.8 c.c. d'une solution du chlorure (24.954 gr. sur 500 c.c. d'eau), équivalant à la quantité théorique double. La théorie exige 15 c.c. sur 0.6 gr. de cyanurate normal d'éthyle. Après un repos de 12 heures le tout fut filtré. Le dépôt était de 0.659 gr. la solution ne formait pas de précipité avec une solution de chlorure.

0.319 gr. de cyanurate normal d'éthyle (cristallisé de l'eau à une basse température) donnait, dans des circonstances presque identiques (mais sans alcool) avec la même solution de chlorure, un dépôt [1]) de 0.661 gr.; le liquide filtré ne donnait plus de précipité.

La combinaison de cyanurate normal d'éthyle avec le chlorure mercurique [2]) a la formule ($C_3 Az_3 3 OC_2 H_5, Hg Cl_2$) d'après M. Ponomareff, de sorte que 100 p. de cyanurate pourraient donner 227 p. de cette combinaison. Le premier essai correspondait 208 p. le second à 207 p. sur 100 p. de cyanurate.

Il serait d'un certain intérêt de savoir de quelle manière

---

1) Les essais avec de l'eau de brome mentionnés auparavant (B. V. 379) sont faits avec le cyanurate normal d'éthyle de ces deux préparations. Voir ce Mémoire pag. 291.

2) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch. Jahrg. 15. 513.

se comportent quantitativement le produit brut et le corps de CLOËZ etc. envers le chlorure mercurique.

1.021 gr. de produit brut conservé pendant 9 mois et précipité dans les circonstances susdites donnait un dépôt de 0.6985 gr., et ce qui était filtré encore 0.063 gr. en plus. En supposant que la teneur d'alcool est de 40 p.c. 1.021 gr. de produit brut correspond à 0.6126 gr. sans alcool, de sorte que 100 p. donnent un dépôt de 124 p. La combinaison amidée prise pour cyanurate normal d'éthyle, et le précipité pour une combinaison de cyanurate et de chlorure, le produit brut (sans alcool) aurait une teneur de 59.6 p.c. de cyanurate normal d'éthyle. Ce produit brut avait donné 0.07 gr. de dépôt avec l'eau de brome sur 0.15 gr. de matière (abstraction faite de l'alcool), donc 46 p.c. Un produit brut frais d'une autre préparation donnait sur 1.0665 gr. un dépôt de 0.93 gr. et l'eau mère encore 0.046 gr. formant ensemble 0.976 gr.; ce qui donne, abstraction faite de l'alcool, 145 p.c. Ce produit formait avec l'eau de brome un dépôt de 0.119 gr. sur 0.15 gr. de matière (sans alcool). La teneur en cyanurate normal d'éthyle était relativement plus grande, parce que l'alcool employé pour le produit brut contenait peut-être un peu d'eau. Il faudra donc répéter cet essai. Le même produit fut précipité avec la moitié d'une solution de chlorure mercurique employée dans les autres essais. Une quantité de 1.038 gr. donnait 0.668 gr. de dépôt. Le liquide filtré placé dans un exsiccateur produisait une masse gélatineuse; du tout ensemble il restait 0.282 gr. (exempt de chlorure mercurique libre), donc en totalité 0.95 gr.

0.641 gr. du corps de Cloëz (avec lequel on avait fait des essais auparavant [1])) produisait avec la solution de chlorure

---

1) B. III. 159 ce Recueil T. I, p. 212; B. IV. 431, 432 ce Recueil II, p. 140, 141. Une quantité de 3.9146 gr. d'une préparation du corps de Cloëz était réduite à 3.7086 gr. pendant un repos de 16 mois, donc elle avait diminuée de 0.213 gr. Afin de pouvoir faire la comparaison avec un dosage antérieur, la quantité de 0.585 gr. devrait être changée en 0.6186 gr. ce qui donnerait 0.15 gr. de dépôt sur 0.15 gr. de matière.

mercurique un dépôt de 1.05 gr., et l'eau-mère 0.037 gr. en plus, donc ensemble 1.087 gr., et par conséquent 169 p. sur 100 p. du corps de Cloëz. Ce dernier produit donnait sur 0.585 gr. 0.621 gr. de dépôt avec l'eau de breme (après deux jours 0.589 gr,), donc 0.159 gr. sur 0.15 gr. de matière. La quantité susdite de 169 p. de la combinaison de cyanurate et de chlorure mercurique correspondrait à une teneur de 81.3 p.c. en cyanurate du corps de Cloëz ($100 : x = 207.5 : 169$).

Les quatre derniers dosages [1]) de cyanurate normal d'éthyle avec de l'eau de brome, faits environ dans les mêmes circonstances, donnaient en moyenne 0.224 gr. de dépôt avec 0.15 gr., de cyanurate normal d'éthyle, donc 0.159 gr. de dépôt contiendrait 0.106 gr. de cyanurate, par conséquent 70 p.c. (voir plus loin); la formule C_3Az_3, $3\ OC_2H_5$, $AzCOC_2H_5$ exige 75 p.c.). Les analyses suivantes furent faites:

I. Le dépôt produit par la solution de chlorure mercurique et un produit brut datant de deux mois. Une quantité de 0.6089 gr. donnait 43.5 c.c. d'azote à 768.2 m.m. (corr.) et 6°.7;

II. Le produit brut conservé pendant cinq mois et précipité en deux parties. De ce qui se précipitait en premier lieu, 0.5532 gr. donnait 40 c.c. d'azote â 773.9 m.m. (corr.) et 2°.8;

0.4903 gr. de matière donnait 0.3947 gr. de bioxyde de carbone et 0.148 gr. d'eau;

III. Le second précipité (voir II) produit par un excès de chlorure mercurique. 0.6532 gr. de matière donnait 46.4 c.c. d'azote à 750.93 m.m. (corr.) et 8°;

Calculé sur 100 ceci correspond avec:

	I.	II.	III.	C_3Az_3, $3\ OC_2H_5$. H_9Cl_2 exige:
carbone	—	21.9	—	22.2
hydrogène	—	3.3	—	3.1
azote	8.7	9.0	8.5	8.7.

1) Voir ce Memoire, pag. 291.

A dessein, ces combinaisons ne furent pas recristallisées; les précipités très volumineux furent placés entre du papier buvard et ensuite dans un exsiccateur.

Cette combinaison formait toujours une masse brillante de petites aiguilles. Le point de fusion est à 115° environ, tandis qu'à 130° a lieu une décomposition avec formation de chlorure d'éthyle (C_2H_5Cl), comme pour la combinaison préparée avec le cyanurate et le chlorure mercurique.

Le produit brut donne généralement avec le chlorure mercurique une solution opalescente, ce qui n'est pas le cas avec le cyanurate normal d'éthyle. La combinaison de cyanurate normal d'éthyle et de chlorure mercurique donne avec du carbonate de potassium une combinaison d'un brun rouge, ce qu'on n'observe pas avec le produit I frais. On poursuivit tant soit peu quantitativement ce phénomène avec du carbonate de sodium. 0.6 gr. de la combinaison de cyanurate normal d'éthyle et de chlorure mercurique fut décomposé avec une solution aqueuse faible de carbonate de sodium (CO_3Na_2 sur $HgCl_2$); la combinaison d'un brun rouge se formait et le cyanurate devenait libre. On traita de la même manière 0.622 gr. de II. Il se formait presque exclusivement une combinaison incolore: 0.582 gr. du produit III se comportait de la même manière. Cette combinaison incolore se forme aussi avec du produit brut après un repos (et la cristallisation de la combinaison amidée) et avec le corps de Cloëz précipité avec le chlorure mercurique, et décomposé avec le carbonate de sodium (on prenait 0.537 du premier produit et 0.609 gr. du dernier).

La combinaison de cyanurate normal d'éthyle et de chlorure mercurique est tout-à-fait soluble dans l'eau; celle de II et III donnaient un liquide laiteux (les combinaisons étaient préalablement séchées). La combinaison de cyanurate et de chlorure mercurique est soluble dans de la soude (pure) (comme celle de II et de III). Le carbonate d'argent la décompose selon l'équation:

$$C_3Az_3.\ 3\ OC_2H_5, HgCl_2 + CO_3Ag_2 = CO_2 + 2\ ClAg + \\ + HgO + C_3Az_3.\ 3\ OC_2H_5.$$

Le produit II donnait avec ce carbonate une masse laiteuse, bien que la combinaison de cyanurate (pur) et de chlorure mercurique produisissent un liquide clair; étant filtré le liquide était précipité par de l'eau de brome (réaction sur le cyanurate normal d'éthyle). On pourrait se demander, s'il y a ici un cas d'isomérie?

La combinaison amidée est précipitée par le chlorure mercurique à l'état cristallin, formant avec un carbonate alcalin un corps incolore. Mais la teneur en amide est très minime problablement, et les analyses données correspondent quant à l'azote à la formule $C_3Az_3.\ 3\ OC_2H_5, HgCl_2$ (la formule $C_3Az_3.\ 2\ OC_2H_5AzH_2, HgCl_2$ exige 12.2 p.c. d'azote).

Les combinaisons suivantes avec le chlorure mercurique furent décomposées par le carbonate de sodium; (en supposant qu'elles correspondent à la formule $C_3Az_3, 3\ OC_2H_5, HgCl_2$) dans le rapport de CO_3Na_2 sur $HgCl_2$.

a. Combinaison de cyanurate normal d'éthyle avec du chlorure mercurique. Après filtration et en plaçant le précipité dans un exsiccateur, on obtint 0.355 gr. de résidu de 1 gr.;

b. le corps avec le produit II (voir les analyses p. 299) donnait sur 1 gr. un résidu de 0.444 gr.;

c. le produit III 0.39 gr. de résidu sur 1 gr.;

d. d'un produit brut après cristallisation de la combinaison amidée on obtint 0.393 gr. de résidu sur 1 gr.;

e. du corps de Cloëz (analysé auparavant [1]) 0.379 gr. de résidu sur 1 gr. de la combinaison mercurique.

Seulement le premier résidu avait une couleur d'un brun rouge, les autres étaient plus ou moins jaunâtres. Il semble donc se former des combinaisons différentes d'oxychlorure de mercure peut-être isomères [2]).

---

1) B. III 159 ce Rec. T. I, p. 212; B. IV 431.432 ce Rec. T. II, 140, 141.

2) Voir: Handb. d. Anorg. Chem. von Gmelin B. III 792 (1875).

Séparation par de la vapeur d'eau [1]). 1 gr. du produit brut et 150 c.c. d'eau furent distillés et condensés en 100 c.c, (ayant l'agréable parfum du produit primitif); la solution fut précipitée par le chlorure mercurique ainsi que celle qui était restée dans la cornue. L'opération n'est pas facile à raison des secousses produites par le corps huileux restant non dissous. On prit alors une solution du produit brut et elle fut assez diluée pour ne pas présenter le même inconvénient. Une quantité de 2 gr. de produit brut (débarrassé de l'alcool dans un exsiccateur) et 175 c.c. d'eau (et du fil de platine dans la cornue) offrent un bon résultat. Le cyanurate fut distillé, toujours dans ces circonstances, pendant que la combinaison amidée (cristallisée du produit brut après un séjour dans l'exsiccateur) resta dans la cornue. C'est par conséquent une méthode pour séparer le cyanurate normal d'éthyle et la combinaison amidée.

Séparation en solution aqueuse par une basse température [2]). Le cyanurate normal d'éthyle se cristallise d'une solution aqueuse à une basse température pour la plus grande partie avec de l'eau de cristallisation, qui se perd facilement dans un exsiccateur. Une solution de produit brut (exempt d'alcool et presque totalement de de la combinaison amidée) donne du cyanurate, de la même manière. On prend dans ce cas 2 gr. sur 100 c.c. d'eau, on chauffe la masse, on la laisse filltrer et refroidir. Le cyanurate préparé d'après cette méthode est chimiquement pur. Une distillation préliminaire pourrait être préférable parce que la solution est alors tout à fait privée de la combinaison amidée; mais on est obligé de prendre dans ce cas environ 175 c.c. d'eau sur 2 gr. de matière pour la raison déjà mentionnée (pourvu qu'on ne laisse point passer de vapeur d'eau par la solution dans la cornue). La production

---

1) Voir B. IV 438 ce Recueil T. II, p. 147.
3) Voir B. III 150 ce Recueil T. I, p. 204.

d'après la première méthode est de 4 gr. de cyanurate sur 10 gr. de produit brut (privé d'alcool et de combinaison amidée) et en suivant l'autre chemin, de 2 gr. de cyanurate environ (sans eau de cristallisation).

La température de cristallisation pour le cyanurate doit être un peu plus haute que 0°. Il peut arriver, que le cyanurate reste en dissolution, mais la cristallisation commence dès qu'on agite un peu la masse.

Citons encore les dosages suivants. Une quantité de 0.631 gr. de cyanurate d'éthyle en solution aqueuse (voir plus haut) donnait 0.3455 gr. de dépôt (sans eau de cristallisation). Un produit d'une préparation du corps de Cloëz déjà mentionné (pag. 301) donnait 0.2873 gr. de dépôt, correspondant à 75.8 p. c. de cyanurate normal d'éthyle (54.7 : 41.5 = 100 : x); la methode avec le chlorure mercurique donnait [1]) 81.3 p. c. On répétera ces dosages, qui n'étaient pas pris dans des circonstances avantageuses (les solutions étaient un peu trop diluées).

Produit brut et ammoniaque [2]). Une quantité de 1.12 gr. de produit brut (privé d'alcool et de combinaison amidée) avec 11 gr. d'ammoniaque (de 6.05 p. c.) restés pendant quelque temps dans un réservoir fermé, furent placés sous un exsiccateur et après dans le vide; il restait 1.035 gr. Une solution aqueuse de 0.44 gr. de ce produit donnait avec de l'eau de brome 0.197 gr. de dépôt, par conséquent 0.067 gr. 0.15 gr. de matière. Dans un autre essai on ajoutait 10 gr. d'ammoniaque à 9.7 gr. de produit brut frais, et on laissait le mélange dans un tube fermé pendant quatre mois. Il fut cristallisé et le dépôt était de 0.41 gr.; le liquide donnait, après dessiccation dans un exsiccateur, 3.02 gr. donc ensemble 3.43 gr. Déduction faite d'alcool 9.7 de produit frais correspond à 5.8 gr., reste une perte de 2.4 gr. Le premier dépôt (de 0.41 gr.) ne fut pas

---

1) Voir ce Mémoire, p. 299.

2) Voir B. I 17.

précipité par de l'eau de brome (la teneur en azote était de 32.2 p. c.) L'autre produit (de 3.43 gr.) ne fut non plus précipité.

Le cyanurate normal d'éthyle avec de l'ammoniaque. Une quantité de 2.67 p. de cyanurate et 11 p. d'ammoniaque de la concentration citée furent conservées dans un tube fermé, jusqu'à ce que le cyanurate semblât totalement transformé en une autre combinaison cristalline (ce qui s'effectuait en environ neuf mois). Les cristaux furent recristallisés; 0.2488 gr. donnait 64 c.c. d'azote à 8.5° et 756.57 mm. (corr.), correspondant à 30.8 p. c. d'azote; la formule ($C_3Az_3, 2\,OC_2H_5\,AzH_2$) du corps [1]) de M. Hofmann exige 30.5 p. c., ces deux corps fondent à environ 97°. Cette combinaison se cristallise en aiguilles fines formant une masse brillante comme la soie. Elle est précipitée par de l'eau de brome et par du chlorure mercurique et doit donc bien être considérée comme un dérivé de l'acide cyanurique normal.

La combinaison amidée [2]) déposée du produit brut. Recristallisée une fois on ne pouvait voir à la loupe qu'un seul corps en prismes bien formés, fondant à environ 124°, de même après l'avoir recristallisé une seconde (II) et troisième fois (III).

Une quantité de 0.2545 gr. de matière (II) donnait à 8.5° et 749.57 mm. (corr.) 70.5 c.c. d'azote;

0.2369 gr. de matière (III) donnait à 11.5° et 757.35 mm. (corr.) 65 c.c. d'azote.

Ceci calculé sur 100, donne:

	II.	III.	$Az_3C_3.2OC_2H_5.AzH_2$ exige:
Azote	32.8	32.5	30.5.

La quantité de matière dont on pouvait disposer ne suffisait pas pour poursuivre cette étude.

---

1) B. II. 168.

2) B. III. 165. ce Recueil T. I, 218.

Cyanurate normal d'éthyle et aniline. Ce cyanurate est très-soluble dans l'aniline, p. e. 0.5 gr. dans 0.9 gr. d'aniline, la solubilité est problablement encore plus grande.

Corps de Cloëz. Une quantité de 6.497 gr. de produit brut frais, étant placée dans le vide et devenue partiellement solide après quelque jours, fut chauffée de 35°—40° mais seulement pendant un temps très court afin de liquéfier la masse totale, qu'on plaça ensuite dans un exsiccateur. Après quatre mois le poids s'était réduit à 5.579 gr. et 0.918 gr. s'était volatilisé. Une substance soluble dans l'eau s'était déposée; après évaporation à la température ordinaire la solution donnait la même combinaison; faute d'une quantité de matière suffisante elle ne pouvait être analysée.

Le cyanurate normal d'éthyle et le produit brut envers l'acide chlorhydrique. On faisait passer ce gaz à la température ordinaire dans 1.89 gr. de produit brut (privé d'alcool). La masse devient visqueuse (ce qui a déjà été démontré par M. Gal [1]) pour le corps de Cloëz). Chauffé de 35°—40° il y a décomposition brusque, et formation de chlorure d'éthyle et d'acide isocyanurique. Dans un autre essai 2.542 gr. de matière étaient devenus 0.4054 gr., par conséquent augmentés de 0.912 gr.; chauffés de 35°—40° il y eut des explosions avec intermittence à des températures plus hautes jusqu'à environ 90°; la cyamélide n'est pas formée. Une quantité de 0.349 gr. de cyanurate normal d'éthyle en absorbait du gaz chlorhydrique augmenta de 0.096 gr. en poids et devint à moitié fluide. La masse fondait à 27°; à 29° la décomposition commençait et se manifestait jusqu'à environ 60°, de temps en temps avec une sorte de détonation (comme pour le produit brut). En faisant passer du gaz chlorhydrique dans une solution éthérique de cyanurate, il se dépose bientôt de fines aiguilles du produit d'addition, peu stables cependant.

1) Compt. rend. 61. p. 530.

2) Voir le Mémoire suivant.

Préparation du produit brut, privé de la combinaison amidée et du corps de Cloëz. On ajoute à 58 gr. d'alcool (préparé par décomposition de C_2H_5ONa, xC_2H_6O) 116 gr. d'éther (pur), et à ce mélange 3.8 gr. de sodium, en refroidissant avec de l'eau; le métal s'étant dissout on y fait couler d'une burette une solution d'environ 19 p. de bromure de cyanogène dans 70—75 p. d'éther (toujours absolu), en refroidissant avec de l'eau. Ayant filtré (à l'abri de l'air sous une cloche) on distille, et l'on chauffe le produit liquide obtenu, dans un tube distillateur au bain-marie pendant assez longtemps, afin de le débarasser autant que possible de l'éther et de l'alcool. Ce qui reste est, ce qu'on a nommé le produit brut.

Pour préparer le corps de Cloëz on ajoute au produit de trois de ces préparations 86 c.c. d'eau, et on lave 2 fois le liquide huileux déposé avec 43 c.c. d'eau. Le corps de Cloëz ainsi obtenu est placé dans le vide sur de l'acide sulfurique. Après un temps très long il se dépose un peu de la combinaison amidée.

En laissant du produit brut dans un exsiccateur, l'alcool s'en va, et la combinaison amidée cristallise. La partie liquide restante est, quant à sa composition, à placer environ sur la même ligne que le corps de Cloëz, et à considérer provisoirement comme étant: $Az_3C_3 . 3\,OC_2H_5 , xAzCOC_2H_5$.

Thiocarbamate d'éthyle et cyanurate normal d'éthyle. Le thiocarbamate [1]) fut préparé d'après les réactions suivantes:

C_2H_5ONa avec CS_2 donne $NaS . CS . OC_2H_5$, formant avec C_2H_5I. $C_2H_5S . CS, OC_2H_5$, transformé par AzH_3 en: $AzH_2 . CS . OC_2H_5$.

Ce dernier corps pourrait produire avec de l'oxyde mercurique ou de l'eau de brome le cyanate normal d'éthyle: $AzCOC_2H_5$. La réaction semble pourtant avoir lieu dans un autre sens [2]).

---

1) J. pr. Ch. N. F. Bd. 6, 445; Bd. 8, 115; Ann. Ch. Ph. Bd. 72, 12; Bd. 75, 128.

2) Voir les détails dans le Mémoire original.

Le produit brut (privé d'alcool dans un exsiccateur) en supposant qu'il contînt du cyanate normal d'éthyle, pourrait additionner de l'acide sulfhydrique et former du thiocarbamate d'éthyle. On fit l'expérience dans des circonstances différentes, mais sans résultat; et pourtant la réaction sur ce carbamate avec du sulfate de cuivre est bien sensible.

La formule de structure du chlorure et du bromure de cyanogène solide, et du soidisant chlorure de cyanamide. Le bromure de cyanogène solide donne d'après M. Ponomareff [1]) avec l'éthylate de sodium du cyanurate normal d'éthyle. Le chlorure de cyanogène solide ayant comme formule moléculaire [2]) $(CAz)_3Cl_3$ le bromure solide a évidemment une formule analogue; or la formule à adopter pour ce dernier corps sera 3 Az. 3 CBr et par conséquent celle du chlorure solide 3 Az. 3 CCl. Toutefois il serait assez difficile de donner d'autres formules de structure à ces corps.

Le chlorure de cyanogène solide produit avec de l'ammoniaque un corps étudié par Gerhardt et d'autres chimistes, et auquel M. Nencki [3]) attribue la structure: Az. CCl. AzH. CAzH. AzH. CAzH. En tout cas la première réaction répondrait à la formule: 3 Az. 2 $CAzH_2$. CCl, qui est un derivé de l'acide cyanurique normal. On ne saurait encore choisir à présent entre ces deux formules.

Les acides cyanuriques qui peuvent exister théoriquement. Quand on nomme acides cyanuriques les combinaisons dans lesquelles 3 C et 3 Az forment alternativement combinés une chaîne fermée, il peut exister alors quatre de ces corps, dont deux sont connus: 3 CAz. 3 OH et 3 CO. 3 AzH, et deux inconnus: 2 CAz. 2 OH. CO. AzH et CAz. OH. 2 CO. 2 AzH.

---

1) Berl. Ber. XV. 513.
2) Beilstein l. c. 688.
3) l. c.

CONCLUSIONS.

Cette étude, dont voici l'exposé, semble pouvoir conduire aux résultats suivants:

1. Le produit brut (préparé d'après la méthode mentionnée [1]) et privé d'alcool et de la combinaison amidée (dans un exsiccateur), a tant soit peu la même composition que le corps de Cloëz, et n'est donc pas à considérer, comme une combinaison chimiquement pure. Il se comporte en général comme le corps de Cloëz, se solidifie partiellement [2]) etc.

2. La teneur du produit brut, du corps de Cloëz etc. en cyanurate normal d'éthyle est peut-être plus grande qu'elle ne le serait d'après la manière de calculer suivie auparavant; des dosages avec du sublimé corrosif [3]) en donnent encore davantage.

3. Le thiocarbamate d'éthyle: $AzH_2.CS.OC_2H_5$ ne semble pas former de cyanate ou de cyanurate normal d'éthyle ($AzCOC_2H_5$ ou $3\,AzC.\,3\,OC_2H_5$) avec de l'oxyde mercurique et de l'eau de brome. Le produit brut n'a pas non plus la propriété d'additionner de l'acide sulfhydrique et de produire du thiocarbamate d'éthyle [4]).

4. Lorsqu'on saponifie du produit brut, (privé d'alcool et de combinaison amidée) en solution alcoolique avec de la potasse, il ne se forme pas de cyanate de potassium mais un corps d'une odeur pénétrante; il en est de même en saponifiant en solution aqueuse avec de la potasse et de la soude, à la température ordinaire et en chauffant; le cyanurate normal d'éthyle se comporte autrement [5]).

5. On peut se procurer assez facilement le cyanurate nor-

---

1) Voir ce Mémoire pag. 306.
2) l. c. pag. 288.
3) l. c. pag. 291, 292, 299.
4) l. c. pag. 306, 307.
5) l. c. pag. 296, 294, 295.

mal d'éthyle en laissant cristalliser la combinaison amidée du produit brut dans un exsiccateur, en dissolvant la partie liquide dans de l'eau, et en plaçant cette dissolution à une température d'environ 0°; le cyanurate se dépose dans ces circonstances sous forme d'aiguilles contenant de l'eau de cristallisation [1]).

6. Le monamidocyanurate normal d'éthyle de M. HOFMANN se forme chimiquement pur, en laissant réagir de l'ammoniaque à la température ordinaire sur le cyanurate normal d'éthyle. Ce corps se combine avec le brome (et le sublimé corrosif), et est à considérer par conséquent comme étant un dérivé de l'acide cyanurique normal (3 AzC. 3 OH): 3 AzC. 2 OC_2H_5. AzH_2 ou d'un autre acide cyanurique (2 AzC. 2 OH. CO. AzH): 2 AzC. 2 OC_2H_5. C. AzH. AzH. La combinaison amidée du produit brut ne semble pas être identique avec ce corps [2]).

7. Comme formule de structure du bromure de cyanogène solide il faudrait adopter 3 Az. 3 CBr et du chlorure de cyanogène solide par conséquent 3 Az. 3 CCl.

8. D'après la théorie il peut exister à l'état libre ou à l'état d'éther composé [3]) quatre acides cyaniques dont deux sont connus: 3 CAz. 3 OH et 3 CO. 3 AzH et deux inconnus: 2 CAz. 2 OH. CO. AzH et CN. OH. 2 CO. 2 AzH.

Dans un mémoire prochain on communiquera le résultat des études poursuivies sur le cyanate et le cyanurate normal d'éthyle et leurs dérivés.

Utrecht, 29 Mars 1884.

Présenté à la rédaction le 1 *Nov.* 1884.

---

1) l. c. pag. 302.
2) l. c. pag. 304.
3) l. c. pag. 307.

Sur des points de contact entre: la loi des périodes de M. Mendelejeff et la loi des nombres de densité.

PAR J. A. GROSHANS.

La lecture d'un intéressant mémoire de M. VICTOR MEYER (dans le journal „Cosmos les Mondes") sur la loi de M. MENDELEJEFF, nous a engagé, à composer le mémoire suivant.

Nous commencerons par faire quelques emprunts à l'article dans „les Mondes.

„Lorsque, au XVIIième siécle, ROBERT BOYLE enseignait, que nous devons considérer comme simples les corps que nous ne pouvons pas décomposer, il donnait en fait la définition des éléments, qui est encore adoptée de nos jours....

„On observe très-généralement que quand trois éléments sont très-semblables, chimiquement et physiquement, leurs poids atomiques présentent des différences sensiblement constantes. Tels sont par ex. le chlore, le brome et l'iode; puis, le soufre, le sélénium et le tellure; puis, le potassium, le rubidium et le caesium."

Ici nous omettons une partie du mémoire et recommençons là où M. MEYER va décrire les périodes de M. MENDELEJEFF.

„Si l'on range tous les corps simples d'après la grandeur croissante de leurs poids atomiques, en laissant de côté l'hydrogène qui sert d'unité, on observe le fait curieux que les éléments se groupent naturellement en deux espèces de

périodes. On distingue les petites périodes dont il existe deux, embrassant chacune sept corps, et les grandes périodes formées chacune de dix-sept corps simples. Les membres d'une même période ne montrent entre eux aucune analogie, aucune communauté de caractère chimique ou de propriétés, tandis que chaque terme d'une période est l'analogue indiscutable et connu depuis longtemps des termes qui occupent le même rang dans les autres périodes."

„Prenons par exemple les cinq premières périodes; la cinquième est, il est vrai incomplète, et l'on n'en connaît que les cinq premiers termes."

PETITES PÉRIODES.		GRANDES PÉRIODES.				
I.	II.	III.	IV.	V.		
Lithium 7	Sodium 23	Potassium . 39	Rubidium ... 85	Caesium..... 133		
Glucinium... 9	Magnésium. 24	Calcium ... 40	Strontium... 87	Baryum..... 137		
Bore..... 11	Aluminium. 27	Scandium . 44	Yttrium..... 89.6	Lanthane.... 138.5		
		Titane 48	Zirconium... 90.4	Cérium..... 141		
		Vanadium . 51	Niobium..... 94	Didyme..... 145		
		Chrome.... 52.5	Molybdène... 96			
		Manganèse. 55	?			
		Fer..... 56	Ruthénium.. 103			
		Cobalt 59	Rhodium.... 104			
Carbone ... 12	Silicium... 28	Nickel..... 59	Palladium... 106			
		Cuivre 63	Argent..... 108			
		Zinc.. 65	Cadmium ... 112			
		Gallium. .. 69.9	Indium 113.4			
		?	Étain..... 117.4			
		Arsenic ... 75	Antimoine... 120			
		Sélénium.. 79	Tellure..... 125			
Azote..... 14	Phosphore. 31	Brome.... 80	Iode..... 127			
Oxygène 16	Soufre..... 32					
Fluor..... 19	Chlore 35.5					

„L'ordre des éléments n'a rien de forcé; il est indiqué le plus naturellement du monde par la grandeur croissante de leurs poids atomiques. Il est d'autant plus remarquable que chaque terme de la seconde périodes par exemple soit l'analogue naturel et incontestable de son voisin de la première période."

„Il suffit de jeter les yeux sur ce tableau pour reconnaître combien ce groupement en périodes met en regard les éléments analogues. Chaque ligne horizontale contient en fait les corps qui sont en relation naturelle; seule la place du silicium et du carbone a dû être indiquée d'une manière spéciale à cause de l'analogie de ces corps d'une part avec le titane et de l'autre avec l'étain. Dans la première ligne, par exemple, nous trouvons le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium et le caesium, dont nous avons déjà remarqué les analogies; on peut observer également sur cette ligne les relations réciproques de ces corps et la variation continue de leurs propriétés en passant du moins électro-positif, le lithium, jusqu'au caesium, le plus électro-positif de tous les corps connus."

„On retrouve ainsi toutes les triades qui paraissaient auparavant des faits isolés et étranges. Ainsi sur la seconde ligne horizontale sont trois métaux analogues, le calcium, le strontium et le baryum; sur la dernière les trois halogènes le chlore, le brome et l'iode, qui sont peut-être de tous les corps ceux qui présentent les plus grandes analogies, et l'on retrouve ces analogies dans le fluor qui est placé à côté du chlore."....

„Quant aux lacunes que nous remarquons çà et là, par exemple entre le gallium et l'arsénic, leur signification est évidente. Elles indiquent l'existence de corps non découverts jusqu'ici; on peut s'attendre à rencontrer un élément encore inconnu de poids atomique compris entre 69.9 et 75, et dont les caractères seront semblables à ceux de l'étain; de même la lacune entre le molybdène et le ruthénium indique l'existence d'un élément dont le poids atomique sera compris entre 96 et 103."

Nous finissons ici nos citations du mémoire de M. MEYER.

Le groupement des éléments par M. MENDELEJEFF met donc en évidence certaines séries de corps, connues depuis longtemps et qui semblent acquérir un nouvel intérêt de ce groupement même; nous les appellerons triades, mot employé déjà par M. MEYER; mais seulement pour abréger; car s'il peut être commode dans quelque but scientifique d'attribuer trois corps à chaque série, on pourrait discuter là-dessus et être tenté souvent d'ajouter à l'une ou l'autre de ces séries de trois corps, des corps avant le premier et après le troisième, comme nous le verrons bientôt; dans ce cas on ne pourrait plus les appeler du nom de triades.

De ces triades, dont le nombre est indéterminé, nous en choisirons cinq; nous commencerons par l'énumération de quelques-unes de leurs propriétés; ce seront des observations qui ne contiendront rien de neuf, parce que tout le monde a pu les faire et qu'elles ont été faites par plusieurs chimistes; cependant nous avons cru utile, surtout pour notre but spécial, de les présenter ici dans un certain ensemble, qui cependant ne vise pas à être complet.

Nous avons quelque espoir que cet ensemble d'observations pourra profiter même au développement de la théorie de M. MENDELEJEFF.

Voici la première triade:

N°. 1.

		a.	différences.
chlore	Cl	35.5	
			44.5
brome	Br	80	
			47.0
iode	I	127	

On voit que les trois poids atomiques (= a) montrent des différences, qui se rapprochent l'une de l'autre; cependant on sait très-bien aujourd'hui, que ces deux différences ne

sont pas égales [1]); nous les avons mentionnées, parce que les autres (quatre) triades donnent des différences analogues; par cette circonstance cette égalité approximative semble acquérir quelque intérêt.

Cette triade est précédée par le fluor, Fl, corps qui a beaucoup d'analogie avec le chlore et les deux autres corps de la triade; quoique sous certains rapports il s'en distingue.

Premièrement par son poids atomique qui comparé avec celui du chlore donne une différence beaucoup plus petite que 45 à 47; le chlore ayant un poids atomique de . . 35.5
et le fluor de . . . . . 19.—

en sorte que la différence est de 16.5

Avant d'aller plus loin nous ferons voir (c.-à-d. nous rappellerons):

Que toutes les triades ont chacune un pareil précurseur, une espèce d'appendice, qui a des traits communs avec les corps de la triade, mais qui ne se confond pas avec eux; c'est une espèce de ressemblance de famille.

Il semble remarquable encore, que le poids atomique de ce précurseur diffère, dans toutes les triades, du poids atomique du premier corps de la triade, d'environ 16 unités; on a observé les nombres 16; 16.5 et 17.0.

Revenons à la première triade et au fluor.

Nous mentionnerons ici quelques traits de dissemblance entre le fluor et le chlore.

La densité de vapeur a fait voir, que les combinaisons avec l'hydrogène sont respectivement Fl_2H_2 et ClH.

Le poids spécifique d'une combinaison quelconque du fluor

---

1) Les poids atomiques de I, Br, et Cl sont (quand on n'emploie pas de chiffres ronds) 126.54; 79.76 et 35.37; M.M. Lothar Meyer et K. Seubert estiment, que ces trois nombres sont exacts, à environ 0.05 près; les différences sont donc, en les prenant dans l'ordre, dans lequel nous avons mis les corps dans la triade = 44.39 et 46.78, qui diffèrent de deux unités et un peu plus.

à l'état solide ou liquide, est en général beaucoup plus grand, que le poids spécifique de la combinaison analogue du chlore; en voici des exemples.

	poids spéc.	diff.		poids spéc.	diff.
KFl	2.48		$CaFl_2$	3.18	
		0.50			0.96
KCl	1.98		$CaCl_2$	2.22	
NaFl	2.77		$BaFl_2$	4.83	
		0.62			0.98
NaCl	2.15		$BaCl_2$	3.85	
$MgFl_2$	2.47		$PbFl_2$	8.24	
		0.29			2.44
$MgCl_2$	2.18		$PbCl_2$	5.80	

La seconde triade est celle des métaux alcalins;

N°. 2.

		a.	différences.
Potassium	K	39	
			46.2
Rubidium	Rb	85.2	
			47.5
Caesium	Cs	132.7	

Cette triade se distingue un peu de la précédente par l'existence de deux précurseurs, le lithium et le sodium, au lieu d'un; on sait que les poids atomiques de Li, Na et K = 7; 23 et 39, diffèrent respectivement de 16 unités.

On sait encore, que le potassium et le sodium, quoique très-analogues dans leur essence, n'ont pas tout-à-fait les mêmes propriétés.

On peut observer ici (comme dans la triade Cl, Br, I) une différence analogue entre les poids spécifiques des combinaisons à l'état solide; quand on compare les poids spécifiques de deux combinaisons analogues de Na et de K, on trouve en général que celui de la combinaison de Na est le plus fort, quoique le poids moléculaire soit plus petit.

Voici des exemples:

	poids spéc.	diff.		poids spéc.	diff.
NaCl	2.15	0.17	Na_2S	2.47	0.34
KCl	1.98		K_2S	2.13	
NaBr	3.01	0.32	Na_2CO_3	2.48	0.19
KBr	2.69		K_2CO_3	2.29	
NaI	3.55	0.48	Na_2SO_4	2.65	0.00
KI	3.07		K_2SO_4	2.65	

Nous observerons ici, que quand on prend des solutions de ces sels ou d'autres analogues, avec un nombre égal de molécules d'eau, par exemple 100 ou 200, qu'alors la dissolution, qui contient K, a un poids spécifique un peu plus fort que celle qui contient Na. On peut facilement vérifier cette observation en consultant les expériences de M. Thomsen sur les dissolutions aqueuses, avec les sels suivants (200 H_2O,):

	densité. observée	diff.		densité. observée	diff.
KCl	1.0136	0.0018	KNO_3	1.0173	0.0013
NaCl	1.0118		$NaNO_3$	1.0160	
KI	1.0335	0.0017	K_2SO_4	1.0380	0.0030
NaI	1.0318		Na_2SO_4	1.0350	

Il serait facile de donner des exemples pareils en grand nombre; il n'y a pas d'exception.

Quand on observe des dissolutions avec des sels analogues de Fl et de Cl, on voit que les densités des deux dissolutions sont égales quand le nombre des molécules d'eau (qui doit être égal pour les deux dissolutions) est assez grand, par exemple = 200.

On sait que beaucoup de sels de fluor ne sont pas solubles dans l'eau.

Nous allons passer à la troisième triade, dont les corps ont quelque analogie avec les corps de la triade K, Rb, Cs; c'est la triade, qui contient les métaux alcalino-terreux, le calcium, le barium et le strontium, formant des combinaisons dont les cristaux sont en général isomorphes; nous joindrons à la triade le précurseur, magnésium.

N°. 3.

Précurseur.		a.	différences.
Magnésium	Mg	24	16
Calcium	Ca	40	47.5
Strontium	Sr	87.5	49.5
Barium	Ba	137	

Nous ajoutons ici les poids spécifiques, à l'état solide des corps des deux triades précédentes, à l'état métallique.

	a.	poids spéc.		a.	poids spéc.
Mg	24	1.74	Na	23	0.98
Ca	40	1.57	K	39	0.87
Br	87.5	2.54	Rb	85.2	1.52
Ba	137	3.75	Cs	132.7	1.88

On voit que le magnésium est d'un poids spéc. plus fort que le calcium, et le sodium que le potassium.

Il ne semble pas inutile de signaler ici une ressemblance (comme de famille) entre les poids atomiques des deux triades précédentes; ressemblance dont nous retrouverons l'analogue exact, quand nous nous occuperons des deux triades, qui nous restent, N(P, As, Sb) et O(S, Se, Te).

Voici les poids atomiques des deux triades, qui nous occupent:

	Métaux alcalins.		Métaux alcalino-terreux.	
		a.		a.
Précurseurs	Na	23	Mg	24
	K	39	Ca	40
	Rb	85.2	Sr	87.5
	Cs	132.7	Ba	137

La quatrième triade sera celle du soufre.

N°. 4.

Précurseur.		a.	différences.
Oxygène	O	16	16
Soufre	S	32	47
Sélénium	Se	79	46
Tellure	Te	125	

Les différences entre les propriétés de l'oxygène et celles du soufre sont connues; nous n'en parlerons pas; mais nous extrairons quelques données des tables de M.M. Landolt et Börnstein, pour montrer qu'en général les combinaisons de l'oxygène ont un poids spécifique beaucoup plus fort que les combinaisons analogues du soufre.

R_2O_3	poids spéc.	diff.
Sb_2O_3	5.53	1.03
Sb_2S_3	4.50	
As_2O_3	3.65	0.20
As_2S_3	3.45	
Fe_2O_3	5.18	0.85
Fe_2S_3	4.33	
Bi_2O_3	8.15	0.76
Bi_2S_3	7.39	

RO	poids spéc.	diff.
PbO	9.33	1.94
PbS	7.39	
CdO	8.15	3.50
CdS	4.65	
CuO	6.40	2.42
CuS	3.98	
MnO	5.09	1.09
MnS	4.00	

RO (suite)	poids spéc.	diff.
NiO	6.67	2.07
NiS	4.60	
HgO	11.14	3.26
HgS	7.88	
ZnO	5.65	1.39
ZnS	4.06	

RO_2	poids spéc.	diff.
SnO_2	6.95	2.44
SnS_2	4.51	

R_2O	poids spéc.	diff.
K_2O	2.66	0.53
K_2S	2.13	
Cu_2O	5.88	0.22
Cu_2S	5.66	
Ag_2O	7.52	0.46
Ag_2S	7.06	

Nous avons rassemblé un nombre assez grand d'exemples, parce que ce phénomène nous paraissait mériter quelque attention.

La dernière triade, dont nous nous occuperons, sera celle des éléments triatomiques; le précurseur est l'azote.

N°. 5.

Précurseur.		a.	différences.
Azote	Az	14	17
Phosphore	P	31	44
Arsénic	As	75	45
Antimoine	Sb	120	

Quant au précurseur, l'azote, Az, ce corps pourrait bien n'être autre chose que le commencement d'une nouvelle triade analogue, qui serait celle de trois corps également triatomiques, et qui ont un grand air de famille avec P, As et Sb; cette triade serait:

		a.	différences.
Azote	Az	14	37
Vanadium	Vd	51	43
Niobium	Nb	94	

Ainsi le phénomène des corps précurseurs semblerait trouver quelque espèce de cause prédisposante.

Voici maintenant la comparaison des poids atomiques des deux dernières triades N°. 4 et N°. 5.

	Triade du Soufre.		Triade du Phosphore.	
		a.		a.
Précurseurs	O	16	N	14
	S	32	P	31
	Se	79	As	80
	Te	125	Sb	120

Les métaux alcalins sont monoatomiques et leurs poids atomiques ressemblent à ceux des métaux alcalino-terreux qui sont biatomiques.

Une différence analogue existe entre la triade du soufre (biatomique) et la triade du phosphore (triatomique).

Quant à cette dernière triade (celle du phosphore), on serait tenté d'y ajouter deux corps, dont l'un est (encore) inconnu; on aurait donc:

		a.	différences.
Antimoine	Sb	120	
			43.5
	?	163.5	
			43.5
Bismuth	Bi	207	

De même, on pourrait vouloir ajouter deux corps pareils à la triade de l'azote.

		a.	différences.
Niobium	Nb	94	
			44
	?	138	
			44
Tantale	Ta	182	

Quant à d'autres triades que celles, dont nous avons parlé, notre dessein n'est pas de nous en occuper ici; nous nous contenterons d'observer, que l'aluminium pourrait bien former le commencement d'une nouvelle triade, laquelle ne manquerait pas de précurseur; par exemple:

	a.
Al	27
Précurseur: Bore. . . .	11
différence	16

De même, on pourrait concevoir, que le silicium (a = 28)

pût former un commencement de triade, avec le carbone (C = 12) pour précurseur; ici, on aurait aussi:

$$28 - 12 = 16.$$

Nous allons maintenant faire voir comment les triades, dont nous avons traité, se comportent, quand on leur applique la loi des nombres de densité.

Pour l'intelligence des lecteurs de ce mémoire, que nous nous représentons comme ne connaissant pas cette loi, ou n'en ayant tout au plus qu'une connaissance incomplète et peut-être même un peu confuse, nous copierons une page, que nous avons publiée ici-même (T. III, p. 105).

„L'énoncé de la loi est simple; elle est basée sur une espèce de constantes, qui ont des rapports avec les poids moléculaires; nous avons appelé ces constantes, d'après leur propriété spécifique, „Densitätszahlen", mot allemand, qui a été traduit par: nombres de densité."

Nous avons appelé la loi d'après ces constantes.

„Les nombres de densité se présentent comme un attribut des éléments; chaque élément en possède un seul; cependant deux ou trois éléments et plus peuvent avoir le même nombre."

La table suivante contient tous les nombres de cette espèce, que nous avons pu déterminer jusqu'à ce jour.

Il y a parmi eux quelques éléments, marqués d'un astérisque, ce qui indique que pour ces éléments on a donné un nombre de densité provisoire, qui nous paraît probable, mais qui a besoin d'être vérifié.

TABLE A.

LISTE DES NOMBRES DE DENSITÉ, QUI ONT ÉTÉ DÉTERMINÉS.

Nombres de densité.	Eléments.	Nombres de densité.	Eléments.
1	H C O	13	Sr Nb* Sb
2	Li Be S	14	Sn Te I Zr*
3	Az P Bo*	16	Ag Cd Pd*
4	Fl Na Al Si Cl	17	Cs* Mo*
5	Mg K	19	Ba
7	Ca	23	Bi* Ta*
8	Vd* As Se	26	Hg Tl*
9	Cr Mn Fe Br	29	Pb Pt* W*
11	Ni Co Cu Zn Rb*		

Nous continuons notre extrait.

„Les nombres de densité sont des nombres entiers; il est facile de les déterminer.

„La nature intime de ces nombres n'est pas connue; nous croyons qu'on peut en quelque sorte aider l'imagination, au moyen de l'hypothèse provisoire suivante:

„C, H et O seraient seuls des corps simples; les autres éléments, dont les nombres de densité sont plus grands que l'unité, seraient des corps composés."

„La loi peut être énoncée de la manière, qui suit:

„Les poids spécifiques des corps (mesurés au point d'ébullition ou à une autre température correspondante) sont proportionnels à leurs nombres de densité.

„La loi est applicable aux corps dans tous les états d'aggrégation; l'expérience indique les conditions dans lesquelles les corps sont comparables."

Nous reviendrons plus loin sur la loi elle-même.

Nous ferons voir d'abord comment les triades, dont nous avons traité, se montrent sous un jour nouveau, quand on leur applique la loi.

Le tableau suivant donne les nombres de densité, B, des corps des 5 triades et des corps précurseurs.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

TABLE B.

NOMBRES DE DENSITÉ DES CORPS DES 5 TRIADES.

N°. 1.			N°. 2.			N°. 3.		
	B	diff.		B	diff.		B	diff.
Fl	4		Li	2		Mg	5	
					2			
			Na	4				
					1			
Cl	4		K	5		Ca	7	
		5			6			6
Br	9		Rb	11		Sr	13	
		5			6			6
I	14		Cs	17		Ba	19	

N°. 4.			N°. 5.		
	B	diff.		B	diff.
O	1		Az	3	
		1			
S	2		P	3	
		6			5
Se	8		As	8	
		6			5
Te	14		Sb	13	

On peut comparer la table B à la table A; dans la table B nous avons omis les astérisques, qui se trouvent dans A.

On voit que les nombres de densité, B, des triades, donnent des différences égales, tantôt de 5, tantôt de 6.

La différence de 16 ou 17 entre les poids atomiques des précurseurs et des corps premiers des triades ne correspond pas à une différence égale dans les nombres de densité; on trouve:

$$B(Cl - Fl) = 0; \quad B(P - Az) = 0; \quad B(K - Na) = 1;$$
$$B(S - O) = 1; \quad B(Na - Li) = 2; \quad B(Ca - Mg) = 2.$$

On pourrait ajouter:

$$B(Si - C) = 4 - 1 = 3.$$

Quant aux triades hypothétiques, dont nous avons fait mention, voici leurs nombres de densité:

	B	diff.		B	diff.		B	diff.
Az	3		Sb	13		Nb	13	
		5			5			5
Vd	8		?	18?		?	18?	
		5			5			5
Nb	13		Bi	23		Ta	23	

Il nous semble permis de croire, que quand le public scientifique commencera à s'interesser à la loi, les nombres de densité, que nous avons pu fournir, seront vérifiés; et d'autres nombres pareils seront déterminés pour les éléments, qui ne paraissent pas dans la table A et cela peut-être même dans un assez bref délai.

Les nombres de densité (étant des nombres entiers) sont beaucoup plus faciles à déterminer que les poids atomiques.

Nous nous permettrons d'énumérer ici sommairement les principales méthodes, dont on peut se servir, pour déterminer les nombres de densité.

En général il est commode d'observer les propriétés de corps analogues, par exemple.

1) Points d'ébullition, augmentés de 273, que nous appellerons T.

Supposons qu'on connût le nombre de densité de l'un des deux corps P ou As, sans connaître celui de l'autre corps, alors le nombre, qu'on cherche, pourrait être trouvé (dans ce cas particulier) en comparant les nombres T, T', des éthers suivants:

$$C_3H_9O_4P \quad \text{et} \quad C_3H_9O_4As$$
$$C_6H_{15}O_4P \quad \text{et} \quad C_6H_{15}O_4As$$

Les nombres T, T', qui sous un aspect, sont des températures, peuvent, sous un autre aspect, être considérés, comme l'on sait, comme des volumes moléculaires à l'état de vapeur, des deux corps, qu'on compare [1]); on trouvera les nombres de densité par l'équation:

---

1) T est certainement une température exprimée en degrés de chaleur; mais en même temps T exprime clairement le volume moléculaire de

$$T \frac{B}{a} = T' \frac{B'}{a'}$$

Nous ajouterons, que ce procédé doit en certains cas être modifié.

2) Densités des corps liquides mesurées au point d'ébullition $= d_s\, d'_s$.

En comparant par exemple les densités d_s, d'_s, des éthers de P et de As. qui précèdent, on trouverait le nombre de densité cherché.

3) Densités de cristaux de combinaisons analogues avec des molécules, en nombres égaux, de H_2O.

On peut voir dans notre table A, que Cu, Zn, Ni et Co ont tous le même nombre de densité, qui est $= 11$.

Quand on prend des dissolutions, contenant des sels homonymes de ces 4 corps, avec un nombre égal de molécules de H_2O, les densités de ces dissolutions seront égales.

---

quelque corps, à 0.76 et à la température de l'ébullition, s° et cela (si l'on veut) en centimètres cubes; il s'agit seulement d'affecter T d'un coefficient.

Soit V_s le volume moléculaire, à 0.76 m. et à s° de quelque corps (dont le poids moléculaire est $= a$); alors ce volume sera exprimé en centimètres cubes, par la formule:

$$V_s = 81.787\ T \text{ centimètres cubes}$$

et on pourra exprimer sa densité, D_s (celle de l'eau liquide à 4° $= 1$) par la formule:

$$D_s = \frac{a \text{ gr.}}{81.787\ T}$$

En omettant le coefficient 81.787, qui est le même pour tous les corps, on peut toujours regarder T comme un volume; et quand on veut que ce volume soit exprimé en centimètres cubes, on affecte T du coefficient 81.787, ou on sous-entend ce coefficient.

D'ailleurs:

$$\frac{22327}{273} = 81.787$$

22327 est le volume, en centimètres cubes, à 0.76 m. et à 0° de 2 grammes d'hydrogène et encore (par convention) de a grammes de tout autre corps (a exprime ici le poids moléculaire).

On nous pardonnera d'avoir rappelé des choses connues, qui appartiennent aux éléments de la science.

Nous appelons homonymes des sels $R''SO_4$; $R''N_2O_6$ etc.

On retrouve cette égalité de densité dans les cristaux, contenant un nombre égal de molécules H_2O.

Les expériences suivantes sont de M. Thorpe.

		poids spéc.		poids spéc.
$CuSO_4$	anhydres	3.606	$CuSO_4 + H_2O$	3.289
$ZnSO_4$	anhydres	3.628	$ZnSO_4 + H_2O$	3.289
$NiSO_4$	anhydres	3.418	$CuSO_4 + 2\ H_2O$	2.953
$CoSO_4$	anhydres	3.472	$ZnSO_4 + 2\ H_2O$	2.958

Pour des corps différents, qui sont comparables d'ailleurs, on trouve, en appliquant la formule:

$$k = \frac{B}{d}$$

une valeur égale de k, pour tous les corps d'un groupe.

B est ici la somme des nombres de densité des éléments, mentionnés dans la formule et d est le poids spécifique (ou densité) observé du corps.

Le sens de la formule est celui-ci: quand on prend un nombre de grammes de quelque corps = B, ces B grammes produisent un volume de k centimètres cubes.

Nous avons rassemblé, en faisant des recherches dans les tables de M.M. Landolt et Börnstein et ailleurs, des expériences de M.M. Bödeker, Playfair, Schröder, Topsoë et autres, concernant les poids spécifiques de cristaux de corps analogues, avec 6 molécules de H_2O; la table suivante fait voir que les valeurs de k sont à peu près égales.

	B	d	k
$CaCl_2$	$18 + 15 = 33$	1.654	19.95
$CoCl_2$	$18 + 19 = 37$	1.84	20.11
$MgCl_2$	$18 + 13 = 31$	1.562	19.85
NiN_2O_6	$18 + 23 = 41$	2.05	20.00
ZnN_2O_6	$18 + 23 = 41$	2.065	19.85

Le nombre 18 signifie le nombre de densité de 6 H_2O.

Il ne sera peut-être pas inutile de communiquer les observations suivantes, elles font voir encore une fois que deux cristaux, qui diffèrent en ce que l'un des deux contient Ni et l'autre Zn (corps qui ont le même B = 11) ont souvent à peu près le même poids spécifique; et de même deux cristaux pareils, d'égale composition, sauf que l'un des deux contient Fe et l'autre Mn (deux corps avec le même B = 9).

Mais la raison principale, qui nous porte à faire cette communication est celle-ci: la table suivante fait voir clairement que des cristaux très-différents, mais appartenant à un même type, ont souvent des nombres k, à peu près égaux; ce sont autant de preuves décisives de l'existence de la loi et en outre la table indique un moyen, relativement facile pour déterminer le nombre de densité de n'importe quel élément donné.

Tous les cristaux, qui suivent ont 6 molécules d'eau H_2O, dont le nombre de densité est = 3; dans le nombre B de la table sont donc comprises 18 unités pour 6 H_2O.

	poids spéc.	B.	$k = \frac{B}{\delta}$
Ni Pd Cl_6	2.353	68	29.29
Zn Pd Cl_6	2.359		
Mn Pt Cl_6	2.692	76	29.59
Fe Pt Cl_6	2.714		
Ni Zr F_6	2.227	67	29.90
Zn Zr F_6	2.255		

Les nombres k se rapportent au poids spécifique moyen de chaque couple.

Le même nombre k se retrouvera pour d'autres cristaux analogues, qui contiendront, par ex.

Mg, Co etc. au lieu de Ni, Zn, Mn et Fe
Sn à la place de Pd; Pt et Zr
Br ou I pour Cl et F.

4°. Méthode des dissolutions.

La densité d'une dissolution aqueuse de quelque corps, avec un grand nombre (connu exactement) de molécules d'eau, par exemple = 100 ou 200, en sorte que la densité résultante soit 1.03 à 1.06, ou environ, est suffisante pour déterminer un nombre de densité; à la rigueur une seule expérience isolée pourrait souvent conduire au but.

Cependant la précision scientifique nécessaire sera le mieux atteinte en basant le nombre de densité pour quelque élément sur un nombre suffisant d'observations concordantes, et en employant plusieurs des méthodes indiquées et même toutes en certains cas.

Nous croyons qu'on pourra obtenir de l'étude des dissolutions aqueuses encore d'autres fruits, que la connaissance des nombres de densité; par exemple, des idées nouvelles sur la constitution des corps et sur les propriétés comprises sous les mots un peu vagues de basicité et d'atomicité; et même nous ne sommes pas trés-éloigné de l'idée que les résultats de cette étude pourront quelquefois suppléer aux lois d'Avogadro et de Gay-Lussac.

Nous nous permettrons ici de citer le mot de M. Thomsen à la fin du tome premier de son grand ouvrage (Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1882):

„Que les dissolutions aqueuses contiennent les corps dans des circonstances, qui font connaître, tout comme dans l'état de vapeur, les propriétés physiques des corps, de la manière la plus simple et permettent de comparer immédiatement les propriétés des corps différents ou analogues."

M. H. Kopp a dit (Annalen der Chemie und der Pharmacie, Bd. 96 [1856], page 321):

„J'ai fait remarquer déjà antérieurement, que quand on divise les volumes moléculaires (au point d'ébullition) de corps $C_p H_q O_r$ par:

$$n (= p + q + r)$$

on obtient pour plusieurs corps des quotients, qui semblent égaux."

M. Kopp ajoute:

Que plus de 40 liquides $C_p H_q O_r$, dont il avait déterminé le volume moléculaire, lui paraissaient répondre approximativement à cette règle; l'eau seule, dont la formule s'écrivait alors H_2O_2, faisait exception; c'était là la raison principale, qui lui fit abandonner cette idée, à laquelle il n'est pas revenu plus tard.

L'idée d'une relation simple (inconnue d'ailleurs) entre le nombre $n (= p + q + r)$ d'une part et entre une ou plusieurs propriétés physiques des corps $C_p H_q O_r$ d'autre part, était alors assez répandue; c'était là comme on voit la théorie des nombres de densité en germe.

Il est facile de voir quelles sont les causes principales, par lesquelles de pareilles spéculations n'ont pas abouti; premièrement, on partait de l'idée préconçue, que n devait avoir des rapports avec les volumes; tandis que nous savons aujourd'hui, que le rapport, dont le pressentiment était d'ailleurs très-juste, existe en effet entre le nombre n et la propriété physique des corps, représentée par la densité ou le poids spécifique; la seconde cause était la notation défectueuse de $C = 6$; $H = 1$; et $O = 1$; avec la notation de Berzelius (eau $= H_2O$) on aurait pu trouver le rapport véritable, seulement les nombres de densité, autres que ceux de C, H et O, auraient été représentés par des nombres, deux fois aussi grands, que les nombres de densité actuels, par exemple $Cl = 8$, $Br = 18$ et $I = 28$, au lieu de 4, 9 et 14.

Schéveningue (Hollande),
Octobre 1884.

Sur un sulfate ferrique cristallisé.

PAR A. C. OUDEMANS JR.

On prépare d'ordinaire le sulfate ferrique sous la forme d'une masse amorphe jaunâtre en ajoutant au sulfate ferreux la quantité calculée d'acide sulfurique, en oxydant au moyen de l'acide azotique et en chassant, par un chauffage prolongé, un excès d'acide sulfurique ou azotique.

Après avoir vainement tâché d'obtenir un sulfate ferrique de composition chimique déterminée, je fus frappé par le fait, que trois échantillons du sulfate anhydre et amorphe, ayant séjourné pendant quelques années dans des flacons mal bouchés, avaient peu à peu pris un aspect cristallin et une légère teinte violacée. Une examen approfondi me convainquit que la matière transformée n'était autre chose qu'un sulfate ferrique neutre à 10 molécules d'eau de cristallisation. La poudre cristalline étant traitée par l'eau froide, ne s'y dissout pas d'abord, ce qui permet de la laver et d'éliminer complètement un contenu d'acide en excès. L'analyse de la poudre séchée à l'air sur des doubles de papier buvard me donna le résultat suivant.

Trouvé.		Calculé suivant $Fe_2(SO_4)_3 + 10\,H_2O$.
SO_4	48.89	49.66
Fe_2	18.94	19.31
H_2O	32.17	31.03

La légère différence entre le résultat de l'analyse et les chiffres calculés s'explique par une décomposition partielle du sulfate par l'action prolongée de l'eau. En traitant le sel par l'eau chaude il s'y dissout en totalité en donnant une solution jaune-brunâtre.

EXTRAITS.

Etudes de dynamique chimique [1].

PAR M. J. H. VAN 'T HOFF.

L'étendue de cet ouvrage important (215 pages en 8°) ne permet pas d'en donner un extrait, c'est pourquoi nous nous bornerons à indiquer la nature des matières et l'ordre dans lequel elles sont traitées.

I. MARCHE DE LA TRANSFORMATION.

Première partie. *La transformation chimique normale.*

Transformation unimoléculaire (Décomposition de l'acide dibromosuccinique). Transformation bimoléculaire (Action du chloracétate de soude sur la soude caustique). Transformation multimoléculaire (Transformation de l'acide chloracétique dans la solution aqueuse. Décomposition du chlorure d'azote).

Deuxième partie. *Actions perturbatrices.*

Actions perturbatrices dans les liquides. Influence du milieu et de la pression sur la vitesse de transformation.

---

1) Amsterdam, Frederik Muller & C°., 1884.

Actions perturbatrices dans les gaz, leur grandeur et leur caractère. Influence des parois. Elimination des actions perturbatrices. Première période de la transformation chimique.

Troisième partie. *Applications.*

Détermination du nombre des molécules qui prennent part à une transformation chimique. Méthode à volume constant. (Décomposition de l'hydrogène arsénié et de l'hydrogène phosphoré). Méthode à volume variable (Action du brome sur l'acide fumarique. Polymérisation de l'acide cyanique. Transformation trimoléculaire). Recherche des mélanges (Décomposition des acides dibromo- et isobromosuccinique). Comparaison des vitesses de transformation (Isomérie des acides fumarique et maléique. Saponification par les différentes bases).

II. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA TRANSFORMATION CHIMIQUE.

Première partie. *Données expérimentales.* (Décomposition de l'acide dibromosuccinique. Action du chloracétate de soude sur la soude caustique. Transformation de l'acide chloracétique dans sa solution aqueuse).

Deuxième partie. *Relation entre la température et la constante de vitesse k.* (Relation basée sur la thermodynamique. Comparaison du calcul avec l'expérience. Conclusions).

Troisième partie. Température d'inflammation.

III. EQUILIBRE CHIMIQUE.

Première partie. *Les trois formes de l'équilibre chimique.*

A. Equilibre chimique homogène. (Equilibre d'éthérification. Avidité relative des acides nitrique et chlorhydrique. Equilibre des corps à pouvoir rotatoire opposé. Equilibre entre les oxydes du carbone., l'eau et l'hydrogène. Equilibre du gaz hypoazotiquc. Avidité relative des acides nitrique et sulfurique.

B. Equilibre chimique hétérogène. (Décomposition du sulfhydrate d'ammonium).

C. Equilibre des systèmes condensés. (Equilibre dans les corps dimorphes. Point de transition. Equilibre entre la cyamélide et l'acide cyanurique. Loi des systèmes incompatibles. Transformation allotropique du soufre.

Deuxième partie. *Les trois formes de l'équilibre physique.*

A. Equilibre physique hétérogène.

B. Equilibre physique des systèmes condensés.

C. Equilibre physique homogène.

Troisième partie. *Représentation graphique de l'influence de la température sur les équilibres.* (Détermination du point de transition des deux modifications cristallines du soufre).

Quatrième partie. *Déplacement de l'équilibre matériel avec la température.* (Principe de l'équilibre mobile.)

IV. L'AFFINITÉ.

1). *Principe de comparaison des affinités chimiques.*

2). *Mesure de la grandeur de l'affinité.* (Affinité qui retient l'eau dans les hydrates salins.)

3). *Mesure du travail que l'affinité peut exercer.* (Cas d'un seul hydrate salin. Transport de l'eau entre deux hydrates salins différents. Point de transition. Résultat général.)

4). *Applications.* (Travail de l'affinité au zéro absolu. Représentation graphique de ce travail. Déplacement du point de transition. Calcul du point de transition des modifications du soufre.)

5). *Travail électrique des transformations chimiques.*

A. C. O.

Note sur le mémoire de M. BREMER concernant la cause des changements du pouvoir rotatoire spécifique.

(Voyez p. 162.)

L'extrait que j'ai donné du mémoire de M. Bremer contient les lignes suivantes (p. 163):

„Ces hydrates seraient lévogyres, mais seraient détruits „par l'addition d'une quantité suffisante d'eau, de sorte „que le liquide ne contiendrait à la fin que des molé„cules d'acide non hydraté dextrogyres."

Ces lignes, écrites par suite d'un malentendu, ne rendent pas bien l'intention de l'auteur. Pour avoir le vrai sens des paroles insérées dans le mémoire original, il faut substituer au passage cité les lignes suivantes:

„Ces hydrates seraient dextrogyres pour l'acide „tartrique, lévogyres pour l'acide malique. M. Bremer „admet que le nombre de ces molécules hydratées va „en croissant par une addition d'eau. Le pouvoir „rotatoire spécifique d'un mélange d'acide primitif et „d'acide hydraté dépendra naturellement de la propor„tion des deux sortes de molécules."

A. C. O.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Sur les matières colorantes dérivant de la lépidine,

PAR S. HOOGEWERFF ET W. A. VAN DORP.

DEUXIÈME PARTIE.

Dans ce Recueil (II p. 317) nous avons publié quelques résultats obtenus par l'étude des matières colorantes, qui prennent naissance sous l'influence de la potasse caustique sur les mélanges des produits d'addition, que forment la quinoléine et la lépidine avec les iodures de méthyle ou d'éthyle.

Nos études ultérieures ne nous ont pas encore fait aboutir à un point, d'où nous serions à même d'éclaircir le mécanisme de la condensation, qui a lieu lors de la formation des „cyanines". Cependant nous désirons publier dans ce mémoire les résultats déjà fournis par le nouvel examen, auquel nous avons soumis l'iodure de diamylcyanine, c'est à dire la matière colorante, connue jusqu'ici sous le nom de cyanine. Nous les ferons précéder des détails numériques

de la composition du chlorure de diméthylcyanine [1]), de la description du bromure de diéthylcyanine [2]) et de l'iodure de diméthylméthylocyanine, préparé des iodures de méthyllépidylammonium et de méthylparatoluquinoléylammonium [3]). Nous ajouterons les résultats de nos analyses de la matière colorante, obtenue en premier lieu par M. SPALTEHOLZ, d'un mélange des iodures d'éthylquinoléylammonium et d'éthylquinaldylammonium [4]). L'ensemble des faits acquis nous donne le droit de maintenir pour la composition de tous ces dérivés l'opinion émise dans la première partie de ce travail.

CHLORURE DE DIMÉTHYLCYANINE.

Ce sel fut préparé de la manière décrite l. c.; le bain marie ne doit être chauffé que doucement et le procédé est à répéter avec une nouvelle quantité de chlorure d'argent, pour compléter la décomposition. Le chlorure obtenu fond à environ 300° en se décomposant auparavant, à ce qu'il paraît; il se dissout facilement dans l'alcool, la solution vire au violet; dans l'éther le chlorure est insoluble. Plus soluble dans l'eau, que l'iodure, la substance est précipitée de la solution aqueuse par une solution de chlorure de potassium.

Séché de 100—110° les résultats suivants furent obtenus à l'analyse:

1. 0.5087 gr. donnèrent 0.1952 gr. AgCl et 0.0102 gr. Ag.
2. 0.1695 „ „ 0.4660 „ CO_2 et 0.0924 gr. H_2O.
3. 0.2692 „ „ 0.7380 „ CO_2 et 0.1456 gr. H_2O.
4. 0.3334 „ „ 22.5 c.c. d'azote à 9° et sous une pression de 756 m.m.

---

1) V. ce Recueil II. p. 321.
2) „ „ „ II. p. 42.
3) „ „ „ II. p. 325.
4) Zur Kenntniss der Chinolinfarbstoffe. Inaug. Dissert. Berlin 1883. — Ber. d. D. Ch. Ges. XIV. p. 2812. — Voir aussi ce Recueil II. p. 325.

Calculé pour $C_{21}H_{19}Az_2Cl$		Trouvé 1	2	3	4	Calculé pour $C_{21}H_{21}Az_2Cl$
C	75.3	—	75.—	74.8	—	74.9
H	5.7	—	6.1	6.-	—	6.2
Az	8.4	—	—	—	8.1	8.3
Cl	10.6	10.1	—	—	—	10.5

Exposé à l'air le sel augmente d'abord en poids et devient alors constant. Il nous semble probable qu'il retient alors 5 molécules d'eau qu'il perd en partie à une température peu élevée.

1. 0.3437 gr. perdirent 0.0745 gr. en chauffant de 100°—110°
2. 0.6949 „ „ 0.1454 „ „ „ „ 100°—110°

Calculé pour $C_{21}H_{19}Az_2Cl + 5H_2O$	Trouvé 1	2
$5\,H_2O = 21.2$	21.7	20.9

0.1852 gr, du sel, dont le poids était constant à l'air, donnèrent 0.3995 gr. CO_2 et 0.1239 gr. H_2O.

	Calculé pour $C_{21}H_{19}Az_2Cl + 5\,H_2O$	Trouvé	Calculé pour $C_{21}H_{21}Az_2Cl + 5\,H_2O$
C	59.4	58.8	59.1
H	6.8	7.4	7.3

La combustion totale du chlorure est très-difficile à atteindre, de sorte que quelques analyses laissent tant soit peu à désirer.

Le précipité jaune, obtenu par addition du tétrachlorure de platine à la solution alcoolique du chlorure, acidulée par

de l'acide chlorhydrique, renferme 27.5 % Pt, 0.2889 gr. séchés de 100°—110° donnant 0.0794 gr. Pt. La formule:

$$C_{21}H_{19}Az_2ClHClPtCl_4 \text{ exige } 27.4\,\%\ Pt.$$

Séchée à l'air la substance, qui est cristalline, contient $^1/_2$ mol. d'eau.

0.5013 gr. perdirent, chauffés de 100°—110°, 0.0073 gr., ce qui correspond à 1.4 %, au lieu de 1.3 %, qu'exige le calcul.

BROMURE DE DIÉTHYLCYANINE.

La préparation de ce composé eut lieu sans passer par l'iodure correspondant. Les bromures d'éthylquinoléylammonium et d'éthyllépidylammonium furent préparés en chauffant au bain-marie dans des tubes scellés les mélanges de bromure d'éthyle et de quinoléine ou de lépidine. On précipita les bromures formés de leurs solutions dans de l'alcool absolu par de l'éther absolu. La résine cassante qui résulte du traitement d'une solution aqueuse et bouillante de 2 p. du premier bromure et de 1 p. du second avec une lessive, contenant la moitié de la potasse caustique équivalente au total du brome, est traitée par le chloroforme, qui laisse la majeure partie du bromure de diéthylcyanine sans être dissoute. On le purifie par des cristallisations réitérées dans de l'alcool. Les petites aiguilles feutrées, que l'on obtient, n'ont pas l'éclat de l'iodure correspondant, en possédant, en général le même caractère. Le rendement est beaucoup plus faible que dans la préparation de l'iodure. Le bromure de diéthylcyanine ne fond pas à 290°. La solution alcoolique d'un bleu pur mais instable à la lumière et l'air contenant de l'acide carbonique est complètement décolorée par les acides.

L'analyse du sel, qui fut séché sans perte de 100°—110°, conduit à la formule

$$C_{23}H_{23}Az_2Br.$$

1. 0.2835 gr. donnèrent 0,7091 gr. C_2O et 0.1521 gr. H_2O
2. 0.3536 „ „ 0.1644 „ AgBr.

3. 0.4638 gr. donnèrent 27.5 c.c. d'azote à 9° et sous une pression de 760 m.m.
4. 0.2261 „ „ 0.5630 gr. CO_2 et 0.1228 gr. H_2O
5. 0.2014 „ „ 0.0925 „ AgBr.
6. 0.4029 „ „ 22.5 c.c. d'azote à 8° et sous une pression de 767 m.m.

Calculé pour $C_{23}H_{23}Az_2Br$		Trouvé 1	2	3	4	5	6	Calculé pour $C_{23}H_{25}Az_2Br$
C	67.8	68.2	—	—	67.9	—	—	67.5
H	5.7	6.—	—	—	6.—	—	—	6.1
Az	6.9	—	—	7.1	—	—	6.8	6.9
Br	19.6	—	19.8	—	—	19.5	—	19.5

Les analyses se rapportent à des sels de deux préparations.

IODURE DE DIMÉTHYLMÉTHYLOCYANINE.

Il était de quelque intérêt à voir si on pourrait substituer, dans les réactions qui donnent naissance aux cyanines, d'autres quinoléines méthylées à la lépidine ou bien aussi à la quinoléine.

La paratoluquinoléine fut préparée selon les indications de M. Skraup [1]). Nous pouvons confirmer la description, que cet auteur donne de la paratoluquinoléine. L'analyse de la base nous a fourni 83.9 % C, 6.4 % H et 9.7 % Az, tandis que le calcul. exige 83.9 % C, 6.3 % H et 9.8 % Az.

Comme M. Skraup l'a déjà observé, la paratoluquinoléine se combine très facilement à l'iodure de méthyle. Après

1) Monatshefte für Chemie. II. p. 158.

avoir purifié le produit d'addition par la cristallisation dans l'alcool on obtient des aiguilles jaunes fondant de 214°—216°. Trouvé 4.8 % Az, tandis que la théorie demande 4.9 % Az.

Nous n'avons pas réussi à produire une cyanine en substituant l'iodure de paratoluquinoléylammonium à son isomère, c'est à dire à l'iodure de méthyllépidylammonium. Dans une solution aqueuse contenant les iodures de méthylparatoluquinoléylammonium et de méthylquinoléylammonium la potasse caustique ne cause que la formation d'une masse résineuse d'un reflet rouge, donnant une solution alcoolique colorée en rouge et de laquelle aucune matière cristallisée n'a pu être isolée.

Quand on chauffe au contraire un mélange de deux parties de l'iodure de méthylparatoluquinoléylammonium et d'une partie de l'iodure de méthyllépidylammonium en solution aqueuse avec de la potasse caustique en quantité, équivalant environ à la moitié de l'iode contenu dans les sels employés, il se forme une résine verte, qui contient une matière colorante cristallisée. Pour purifier celle-ci on soumet le résidu, que laisse un lavage préalable avec de l'alcool, à des cristallisations réitérées dans ce liquide. On obtient des aiguilles d'un violet bleuâtre, qui renferment deux molécules d'eau de cristallisation. En exposant le sel à l'air il devient vert en partie, à ce qu'il paraît en attirant de l'eau. La matière colorante devient anhydre de 100°—110° en prenant une couleur verte virant au jaune. Le sel fond de 275°—277°. Il possède en général le même caractère que l'iodure de diméthylcyanine. Peu soluble dans l'eau, la solution alcoolique est bleue.

L'analyse démontre la composition $C_{22}H_{21}Az_2I$, et nous regardons le corps comme un iodure de diméthyl-méthylocyanine, formé selon l'équation

$$\underset{\text{iodure de méthylparatoluquinoléylammoninm.}}{C_9H_6(CH_3)Az.\ CH_3I} + \underset{\text{iodure de méthyllépidylammonium.}}{C_{10}H_9Az.\ CH_3I} =$$

$$C_{19}H_{12}(CH_3)Az_2,\ (CH_3)_2I + HI + H_2.$$

1. 0.3282 gr. donnèrent 0.7245 gr. CO_2 et 0.1478 gr. H_2O.
2. 0.4856 „ „ 25.5 c.c. d'azote à 9° et sous une pression de 772 m.m.
3. 0.4942 „ „ 0.2475 gr. AgI ct 0.0051 gr. Ag.
4. 0.3174 „ „ 0.6980 gr. CO_2 et 0.1475 gr. H_2O.
5. 0.2501 „ „ 0.5489 gr. CO_2 et 0.1200 gr. H_2O.
6. 0.4838 „ „ 0.2365 gr. AgI et 0.0076 gr. Ag.

Calculé pour [1] $C_{22}H_{21}Az_2I$		Trouvé 1	2	3	4	5	6	Calculé pour $C_{22}H_{23}Az_2I$
C	60.1	60.2	—	—	60.—	59.9	—	59.8
H	4.8	5.—	—	—	5.2	5.3	—	5.2
Az	6.4	—	6.4	—	—	—	—	6.3
I	28.8	—	—	28.3	—	—	28.3	28.7

Les analyses ont été faites sur des sels de deux préparations, les trois dernières d'un sel recristallisé dans de l'alcool additionné de quelques gouttes d'acide iodhydrique. Dans tous les cas la substance fut séchée de 100°—115°.

1. 0.2319 gr. de sel séchés à l'air perdirent 0.0184 gr. étant chauffés à 110°.

2. 0.7106 gr. de sel séchés à l'air perdirent 0.0574 gr. étant chauffés à 110°.

Calculé pour $C_{22}H_{21}Az_2I + 2H_2O$	Trouvé 1	2
$2H_2O = 7.6$	7.9	8.1

---

1) I = 126.5.

IODURE DE DIÉTHYLISOCYANINE.
(Matière colorante de M. SPALTEHOLZ).

Comme nous l'avons déjà observé [1]) nous étions en train de préparer la quinaldine, afin d'étudier la formation des cyanines en employant cet isomère de la lépidine [2]), lorsque M. SPALTEHOLZ publia son mémoire [3]).

Nous avons cependant cru nécessaire de continuer nos investigations, M. SPALTEHOLZ trouvant pour la formule de la matière colorante, préparée de l'éthylquinaldylammonium et de l'éthylquinoléylammonium la formule $C_{23}H_{25}Az_2I$, tandis que nous nous attendions à la formule $C_{23}H_{23}Az_2I$.

La quinaldine fut préparée principalement selon la méthode publiée récemment par M.M. DOEBNER et v. MILLER [4]), c'est à dire par la condensation de la paraldéhyde avec l'aniline sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Nous avons observé comme point d'ébullition de notre quinaldine 244°—245°, sous une pression barométrique de 750 m.m., le thermomètre entièrement plongé dans la vapeur.

1. 0.2675 gr. donnèrent 0.8252 gr. CO_2 et 0.1581 gr. H_2O.
2. 0.3227 „ „ 24.25 c.c. d'azote à 16° et sous une pression de 769 m.m.

	Calculé pour $C_{10}H_9Az$	Trouvé 1	Trouvé 2
C	83.9	84.1	—
H	6.3	6.6	—
Az	9.8	—	10.—

Pour la purification de la base nous avons employé avec succès le sulfate acide, qui est peu soluble dans l'alcool froid. Par la recristallisation dans ce liquide nous avons

1) V. ce Recueil II. p. 325

2) Conforme au plan de nos recherches, développé dans ce Recueil II, p. 43.

3) Ber. d. D. Ch. Ges. XVI. p. 1847 et sa thèse: Zur Kenntniss der Chinolinfarbstoffe, Berlin 1883, (A. W. SCHADE).

4) Ber. d. D. Ch. Ges. XVI. p. 2464.

obtenu le sel à l'état de prismes incolores, déliquescents à l'air humide et qui fondent de 211°—213° [1]).

0.7000 gr., séchés sans perte de 90°—100°, donnèrent 0.6811 gr. $BaSO_4$.

Calculé pour $C_{10}H_9Az, H_2SO_4$	Trouvé
$H_2SO_4 = 40.7$	41.—

L'iodure d'éthylquinaldylammonium fut préparé en chauffant les deux composants au bain-marie dans des tubes scellés. Comme M. SPALTEHOLZ l'a déjà observé, l'addition de l'iodure d'éthyle à la quinaldine a lieu moins facilement que celle de iodure d'éthyle à la quinoléine. Purifié par une cristallisation dans l'alcool, l'iodure formé se dépose en de beaux prismes jaunes, fondant de 233°—234° en se décomposant (M. SPALTEHOLZ observa 226° l. c.).

0.6188 gr. séchés de 100°—110° donnèrent 25 c.c. d'azote à 20° et sous une pression de 771 m.m.

Calculé pour $C_{10}H_9Az.C_2H_5I$	Trouvé
$Az = 4.7$	4.7

Pour préparer la matière colorante 1 p. de cet iodure d'éthylquinaldylammonium et 1.9 p. d'iodure d'éthylquinoléylammonium [2]), dissous dans 25 p. d'alcool, furent chauffées au bain-marie dans un ballon muni d'un réfrigérant de LIEBIG ascendant. La lessive de potasse caustique fut ajoutée goutte à goutte par un entonnoir à robinet et en quantité équivalente à l'iode en solution. L'alcool est chassé en partie par évaporation. Les cristaux verts et la résine, qui se déposent de la solution refroidie, sont repris dans de l'al-

---

1) Nous cherchons à séparer au moyen des sulfates acides la quinoléine et la quinaldine, contenues dans la quinoléine brute provenant du goudron de houille.

2) Préparé de la quinoléine synthétique, voir ce Recueil II. p. 321, note. M. SPALTEHOLZ donne 118° comme point de fusion de l'iodure d'éthylquinoléylammonium. Nous avons toujours observé 158°—160°,

cool; l'éther précipite de cette solution la matière colorante, que l'on purifie encore en la recristallisant dans de l'alcool à 50°, dont elle se dépose en aiguilles vertes d'un grand reflet. Nous obtînmes un rendement de 19 % du poids des iodures employés ou de 57 % du poids de l'iodure d'éthylquinaldylammonium [1]).

La matière colorante se range par ses réactions dans le cadre des cyanines et elle est l'isomère de l'iodure de diéthylcyanine, comme nos analyses le démontrent; nous proposons de lui donner provisoirement, tant que la composition intime de la cyanine est inconnue, le nom d'iodure de diéthylisocyanine [2]).

L'iodure de diéthylisocyanine fond de 150°—152°, quand on le chauffe en tube capillaire, en se décomposant à ce qu'il paraît.

Ne pouvant en général que confirmer les résultats de M. Spalteholz, nous avons cependant obtenu à l'analyse des résultats différant tant soit peu des siens. C'est aux différences dans la composition de la substance séchée de 120°—130° que nous attachons quelque valeur, cette composition devant servir de base à toute spéculation pour ce qui concerne le mode de formation de la matière colorante. M. Spalteholz émet la formule $C_{23}H_{25}Az_2I$; nos analyses conduisent à $C_{23}H_{23}Az_2I$.

Ainsi conformément à nos recherches antérieures c'est selon l'équation donnée dans la première partie de notre étude [3])

$$C_9H_7Az . C_2H_5I + C_{10}H_9Az . C_2H_5I = C_{23}H_{23}Az_2I + 2\,H + H\,I$$

que l'iodure de quinoléyléthylammonium s'unit à l'iodure de quinaldyléthylammonium.

---

1) M. Spalteholz, en opérant en solution aqueuse et avec un excès de potasse caustique plus ou moins notable, obtient un rendement de 8 % des iodures employés. V. sa thèse p, 26,

2) M. Spalteholz ne désigne pas de nom à la matière colorante.

3) V. ce Recueil II. p. 317.

1. 0.3591 gr. séchés à 128° donnèrent 0.8004 gr. CO_2 et 0.1695 gr. HO_2
2. 0.2564 „ „ „ 140° „ 0.5764 „ CO_2 „ 0.1220 „ H_2O
3. 0.6877 „ „ „de 125-130° „ 0.3402 „ AgI „ 0.0053 „ Ag
4. 0.2597 „ „ „ 130° „ 0.5817 „ CO_2 „ 0.1290 „ H_2O
5. 0.2958 „ „ „ 128° „ 0.6600 „ CO_2 „ 0.1380 „ H_2O
6. 0.5852 „ „ „de 130-135° „ 31.5 c.c. d'azote à 18° et sous une pression de 750 m.m.

Calculé pour $C_{23}H_{23}Az_2I$		Trouvé 1	2	3	4	5	6	Calculé pour $C_{23}H_{25}Az_2I$
C	60.9	60.8	61.2	—	61.1	60.9	—	60.6
H	5.1	5.2	5.3	—	5.5	5.2	—	5.5
Az	6.2	—	—	—	—	—	6.1	6.2
I	27.9	—	—	27.6	—	—	—	27.8

Les analyses se rapportent à des sels de trois préparations.

M. Spalteholz a obtenu en analysant sa matière colorante séchée de 120°—135°.

	1	2	3	4	5
C	61.18	61.33	61.31	61.38	61.39
H	5.66	5.58	5.51	5.66	5.63

La substance, qui lui servit aux analyses 1 et 2 était préparée d'une quinoléine provenant du goudron de houille et contenant de la quinaldine, celle qui fut employée pour les analyses 3 et 4 d'une quinoléine de la même provenance mais purifiée, et de la quinaldine synthétique. Pour préparer le sel de l'analyse 5 ce sont les deux bases synthétiques qui ont servi.

De l'alcool dilué — nous employons un mélange d'alcool et d'eau à volumes égaux — la matière colorante est obtenue

en retenant, séchée à l'air à la température ordinaire, à ce qui nous paraît, non 2 molécules d'eau, comme M. SPALTEHOLZ l'a observé, mais $1^1/_2$ molécules d'eau et $^1/_5$ de molécule d'alcool.

1. 0.2403 gr. donnèrent 0.5014 gr. CO_2 et 0.1250 gr. H_2O
2. 0.5600 „ „ $27^3/_8$ c.c. d'azote à 15° et sous une pression de 766 m.m.
3. 0.4528 „ „ 0.2098 gr. AgI et 0.0025 gr. Ag.

Calculé pour $C_{22}H_{22}Az_2I + 1\frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{5} C_2H_6O$		Trouvé 1	2	3	Calculé pour $C_{22}H_{22}Az_2I + 2 H_2O$
C	57.3	56.9	—	—	56.4
H	5.6	5.8	—	—	5.5
Az	5.7	—	5.8	—	5.7
I	25.8	—	—	25.7	25.8

Séchée sur de l'acide sulfurique la substance perd en peu de temps les $1^1/_2$ mol. d'eau, pour les reprendre en quelques heures à l'air. En chauffant à 105°, comme l'a fait M. SPALTEHOLZ, les $1^1/_2$ mol. d'eau ne sont pas chassés complètement; quand le sel, préablement séché sur de l'acide sulfurique, est chauffé dans l'étuve à 105° une petite augmentation de poids est observée.

1. 0.2495 gr. séchés jusqu'à poids constant à 105° donnèrent 0.5576 gr. CO_2 et 0.1254 gr. H_2O
2. 0.3326 „ „ jusqu'à poids constant à 105° donnèrent 0.7376 gr. CO_2 et 0.1697 gr. H_2O
3. 0.2466 „ „ jusqu'à poids constant sur de l'acide sulfurique donnèrent 0.5492 gr. CO_2 et 0.1232 gr. H_2O.

4. 0.2645 gr. séchés jusqu'à poids constant sur de l'acide sulfurique donnèrent 0.5907 gr. CO_2 et 0.1324 gr. H_2O.

Calculé pour $C_{23}H_{23}Az_2I + \frac{1}{2}C_2H_6O$		Trouvé				Calculé pour $C_{23}H_{23}Az_2I + \frac{1}{2}H_2O$
C	60.7	60.9	60.5	60.7	60.9	59.7
H	5.2	5.6	5.7	5.6	5.6	5.2
Az	6.1	—	—	—	—	6.1
I	27.3	—	—	—	—	27.3

Les pertes observées en séchant, à l'étuve à 105°, ou sur de l'acide sulfurique à température ordinaire, la substance séchée à l'air sont les suivantes:

1. 0.3383 gr. séchés dans l'étuve à 105° perdirent 0.0188 gr.
2. 0.2815 „ „ sur de l'acide sulfurique perdirent 0.017 gr.
3. 0.7054 „ „ „ „ „ „ „ 0.0399 „
4. 0.7397 „ „ „ „ „ „ „ 0.0422 „

Calculé pour $C_{23}H_{23}Az_2I + 1\frac{1}{2} H_2O + \frac{1}{2}C_2H_6O$	Trouvé 1	2	3	4	Calculé pour $C_{23}H_{23}Az_2I + 2 H_2O$
$1\frac{1}{2}H_2O = 5.5$	5.6	6.—	5.7	5.7	$1\frac{1}{2}H_2O = 5.5$

Quand on laisse séjourner le sel pendant des semaines sur de l'acide sulfurique sans ouvrir la cloche, la perte de poids augmente.

Nous n'avons pas réussi à obtenir à 110° le sel anhydre, comme M. Spalteholz l'a observé (p. 28 de sa thèse). Nous avons dû sécher de 120°—130° pour atteindre ce résultat.

1. 0.2759 gr. séchés à l'air perdirent 0.0195 gr. quand ils furent chauffés à 140°.
2. 0.7397 „ „ „ „ „ 0.0520 gr. à 130°.
3. 0.2797 „ „ „ „ „ 0.020 „ „ „

Calculé pour $C_{23}H_{23}Az_2I + \frac{1}{2}C_2H_6O + 1\frac{1}{2}H_2O$	Trouvé 1	2	3	Calculé pour $C_{23}H_{23}Az_2I + 2H_2O$
$\frac{1}{2}\,C_2H_6O = 7.4$	7.1	7.—	7.2	$2\,H_2O = 7.4$

Quoique la supposition que le sel séché à l'air contient de l'eau et de l'alcool de cristallisation, conduise à une composition quelque peu compliquée, elle nous paraît le mieux expliquer l'ensemble des résultats obtenus; le fait même est déjà observé [1]). Les écarts trouvés s'expliquent sans difficulté, en les mettant sur le compte des fautes inévitables dans le dosage du carbone et de l'hydrogène. Toutefois nous ne voulons nier la possibilité que le sel déposé ait été un mélange en proportions assez constantes d'un sel contenant de l'eau et d'un autre contenant de l'alcool. Séché sur de l'acide sulfurique il en résulterait un mélange de sel anhydre et d'un sel contenant $^1/_2$ mol. d'eau.

En traitant l'iodure d'éthylquinaldylammonium seul, c'est à dire sans addition de l'iodure d'éthylquinoléylammonium, en solution alcoolique avec de la potasse caustique, une matière colorante cristalline peut être obtenue en petite quantité. La solution alcoolique est d'un beau rouge, égal à la coloration que produit dans les mêmes circonstances l'iodure de diéthylisocyanine. M.M. Doebner et v. Miller [2]) ont fait une observation analogue à la nôtre. M. Spalteholz [3]) au contraire soutient l'opinion, que de l'iodure d'éthylquinaldylammonium seul une matière colorante cristallisée ne saurait être préparée.

1) M. Hesse trouva p. e. (Ann. Ch. u. Ph. **225**, p. 246) que la conchairamine, un nouvel alcaloïde, contient de l'eau et de l'alcool de cristallisation, quand elle se dépose de sa solutiou alcoolique.

2) Ber. d. D. Ch. XVI. p. 2469.

3) l. c. p. 25.

IODURE DE DIAMYLCYANINE.

Comme nous l'avons déjà indiqué, il nous sembla nécessaire de soumettre à un nouvel examen la matière colorante, connue jusqu'ici sous le nom de cyanine et dont on distinguait deux représentants homologues, l'un, dérivé de la quinoléine, auquel on attribuait la composition $C_{28}H_{35}Az_2I$, l'autre dérivé de la lépidine et regardé comme $C_{30}H_{39}Az_2I$ [1]). Ces formules étant le résultat des travaux de chimistes distingués, nous n'aurions pas mis en doute leur exactitude. Mais des expériences réitérées [2]) nous montrant que les produits d'addition de la quinoléine pure ne donnent pas ces matières colorantes, une cyanine de quinoléine ne peut exister, et il devint probable que cette cyanine doit être considérée comme un produit mixte; le même cas se présentait pour la cyanine dite de lépidine [3]). Ayant en outre trouvé [4]) que les matières colorantes, préparées par nous des produits d'addition de la quinoléine et de la lépidine avec les iodures de méthyle ou d'éthyle, contiennent deux atomes d'hydrogène de moins que l'on ne pouvait en attendre en se fondant sur la composition adoptée jusqu'ici pour les deux cyanines, nous étions portés à croire que de même la formule de la cyanine proprement dite devait sous ce rapport subir une correction.

La quinoléine et la lépidine, qui ont servi à la préparation des produits d'addition avec l'iodure d'amyle étaient de la même provenance que les bases employées dans la première partie de ce mémoire [4]). L'iodure d'amyle avait été acquise

---

1) A. W. HOFMANN Proc. Royal Soc. XII. p. 410 et NADLER et MERZ Journ. f. prakt. Chemie **100**, p. 129. Dans le *Handwörterbuch der Chemie*, publié par M. LADENBURG (Breslau, E. Trewendt, 1884). M. BEHREND a publié un article sur la quinoléine et ses dérivés, qui contient maintes inexactitudes surtout à l'égard de l'histoire des cyanines.

2) Ce Recueil II, p. 28, 41 et 323.

3) Ce Recueil II. p. 324.

4) Ce Recueil II. p. 317.

chez M. Kahlbaum à Berlin et montrait le point d'ébullition 148°—150°.

En préparant les iodures d'amylquinoléylammonium et d'amyllépidylammonium on doit éviter les hautes températures. Les meilleurs résultats sont obtenus quand on chauffe au bain-marie le mélange de l'iodure et de la base, dissous dans de l'alcool absolu, dans un ballon, muni d'un réfrigérant de Liebig ascendant, ou, sans addition d'alcool, dans des tubes scellés. Précipité par l'éther de la solution alcoolique et lavé à l'éther le produit quinoléique est assez pur. Nous nous en sommes convaincus en le recristallisant de l'alcool ou, ce qui vaut mieux encore de l'eau. Les aiguilles d'un jaune brillant de la première cristallisation fondent de 184°—185° en se colorant en rouge auparavant, celles qui se déposent des liquides mères ne montrent que presque le même point de fusion. Trouvé 51.6 % C et 5.7 % H; calculé 51.5 % C et 5.5 % H.

Pour l'iodure d'amyllépidylammonium précipité par l'éther une recristallisation est nécessaire afin de l'obtenir pur. Elle peut se faire fort bien de l'eau. Une masse huileuse souille souvent la première cristallisation. En épuisant par la benzine la solution aqueuse tiède on peut la priver de cette impureté. Les beaux prismes jaunes de l'iodure d'amyllepidylammonium fondent de 158°—160° en se colorant en rouge à 130°, Trouvé 52.7 % C et 5.9 % H; calculé 52.9 % C et 5.9 % H.

Les solutions aqueuses de ces deux iodures ont une remarquable tendance à rester sursaturées. La solution aqueuse de l'iodure d'amylquinoléylammonium est incolore.

L'iodure de diamylcyanine fut préparé en ajoutant peu à peu une lessive diluée de potasse caustique à une solution aqueuse, ou bien (ce qui nous semble préférable) à une solution alcoolique, contenant 1 partie d'iodure d'amyllépidylammonium et 2 parties d'iodure d'amylquinoléylammonium sur environ 20 parties d'alcool. Le ballon fut chauffé au bain-marie. Les quantités de potasse caus-

tique employées variaient entre les $^2/_3$ et le total de l'équivalent de l'iode en solution, sans que cela eût une influence sensible sur le rendement en matière colorante.

En opérant en solution aqueuse, une résine d'un grand reflet se dépose d'un liquide presque incolore. De la solution alcoolique la masse résineuse est gagnée en chassant par évaporation la majeure partie de l'alcool [1]). Par divers procédés on peut gagner l'iodure de diamylcyanine, que la résine contient pour environ la moitié de son poids. Nous avons dissous au bain-marie la résine dans de l'acétone. Par refroidissement une partie de l'iodure se déposa en longues aiguilles d'un vert foncé; une seconde cristallisation est obtenue en ajoutant de la benzine à l'acétone mère. Nous avons aussi épuisé la résine par la benzine, qui dissout des produits secondaires sans enlever des quantités notables de l'iodure, qui fut recristallisé dans de l'acétone. On peut aussi précipiter avec de l'éther la matière colorante de la solution de la matière résineuse dans de l'alcool. Nous nous sommes servis en outre de la méthode suivante: la résine est dissonte dans l'alcool; en ajoutant à cette solution de l'iode en solution alcoolique un periodure est précipité, qui est presque insoluble dans l'alcool. Digéré au bain-marie avec de l'alcool contenant de la potasse caustique, ce periodure est décomposé et de la solution, débarrassée d'une partie de l'alcool, l'iodure de diamylcyanine se dépose en cristaux. Mais une partie de cet iodure se décomposant sous l'action de l'iode (voir p. 39) le rendement laisse à désirer.

La quantité de l'iodure de diamylcyanine pur que nous gagnâmes n'a pas dépassé 50 % du poids de l'iodure d'amyllépidylammonium. Nous avons fait nombre d'essais pour obtenir un meilleur rendement. Guidés par l'équation

$$C_9H_7Az.\ C_5H_{11}I + C_{10}H_9Az.\ C_5H_{11}I + KHO =$$
$$= C_{29}H_{35}Az_2I + KI + H_2O + H_2$$

nous avons en première ligne mélangé des oxydants à la

1) Quand on ne pousse pas si loin l'évaporation une partie de la matière colorante formée peut être obtenue directement cristallisée.

lessive que nous ajoutions. La nitrobenzine, le peroxyde d'hydrogène, le ferricyanure de potassium, ont été employés sans succès, de même qu'une solution aqueuse d'iodure de potassium additionnée d'iode, qui fut ajoutée en même temps que la potasse caustique. Quand on substitue une solution contenant du carbonate de soude à la lessive caustique, l'iodure de diamylcyanine est obtenu de même, mais le rendement est faible.

A la description de l'iodure de diamylcyanine donnée par M. Hofmann et par M.M. Nadler et Merz nous n'avons que peu de chose à ajouter. Presque insoluble dans l'éther l'iodure de diamylcyanine se dissout plus facilement dans le chloroforme, l'acétone, l'alcool amylique et l'alcool méthylique que l'iodure de diéthylcyanine. De l'alcool à 80 % l'iodure de diamylcyanine se cristallise sous forme de prismes d'une grande beauté et pouvant atteindre une longueur de quelques centimètres.

M. Arzruni à Aix la Chapelle a eu l'obligeance de nous donner sur les propriétés cristallographiques et optiques les renseignements suivants:

„L'iodure de diamylcyanine présente des cristaux appartenant au système monosymétrique, qui sont doués d'une belle couleur verte et d'un éclat métallique très-prononcé; ils sont allongés suivant l'axe de symétrie (forme caractéristique de l'épidote). Les cristaux montrent un clivage très-parfait (selon une face qui a été choisie comme base), ils sont en outre très-fragiles dans une direction parallèle au plan de symétrie (suivant lequel on observe un second clivage imparfait); par ces raisons les deux sommets n'existaient chez aucun des cristaux dont on pouvait disposer.

Dans la zone de l'axe de symétrie deux couples de faces parallèles mesurables furent seulement observés; un troisième qui a dû servir à déterminer la longueur de l'axe vertical, c, n'a livré que des valeurs approximatives, par suite de ses dimensions minimes et de la faible intensité des images réfléchies. Les cristaux ne présentent en outre

qu'un prisme vertical, de sorte que le rapport des axes ne put être déterminé avec précision.

Les faces observées sont donc: 100, 001, 101, 110 et 010.

Les angles des normales de ces faces sont:

	mesuré	calculé
110.010	*22°49′	—
110.100	67°7′	67°11′
110.001	*88°45′	—
101.100	*54°7′	—
101.001	34°23′	34°38′
110.001	89°29½′	89°31′

Les constantes géométriques calculées des valeurs munies d'un * sont:

$$a : b : c = 2{,}379 : 1 : 1{,}669$$
$$\beta = 88°45'$$

Les propriétés optiques des cristaux sont extrêmement remarquables, c'est à dire celles, qu'on observe à la lumière réfléchie. Les cristaux étant à peine transparents parallèlement à la face 001, même pour les lames de clivage les plus minces, tandis qu'on ne peut tailler de plaques dans d'autres directions vu le clivage parfait mentionné, les rayons de lumière réfléchis sont les seuls, dont on peut se servir. On observe déjà à l'oeil nu les colorations très-diverses des rayons réfléchis par les différentes faces. Les faces de (001) présentent une couleur verte de cantharidine, tandis que les faces de (100) montrent un brun, qui ressemble le plus à la puce dorée; comme on le voit ces deux couleurs sont de celles, qui sont douées d'éclat métallique.

Les rayons réfléchis sont polarisés en outre dans deux plans perpendiculaires; on voit donc en employant une loupe dichroscopique (ou un prisme de Nicol dont on tourne la section principale alternativement de 90°) ou deux images l'une à côté de l'autre ou deux images de couleur différente qui se succèdent.

En analysant la lumière réfléchie de cette façon la cou-

leur des deux images ne change pas seulement selon la face réfléchissante mais aussi selon l'angle d'incidence de la lumière (donc aussi selon l'angle de réflection) et naturellement aussi selon la position du Nicol par rapport aux différentes directions dans le plan de la face réfléchissante.

Dans le tableau suivant on a réuni les observations faites en donnant à la section principale du Nicol des positions approximativement parallèles ou perpendiculaires à l'axe de symétrie, ou (pour la face (010)) des positions parallèles ou perpendiculaires à l'arête (100.010).

Direction des vibrations.	faces		
	100	001	010
parallèlement à l'axe c	gris d'acier jaunâtre		tombac jaune
parallèlement à l'axe b	l'angle d'incidence croissant on obtient successivement: bleu verdâtre, bleu indigo, bleu violet	vert	
parallèlement à l'axe a		violet brunâtre	vert bleuâtre

Haidinger a déjà observé des phénomènes semblables, mais le nombre de ces corps remarquables doués de reflets métalliques est très-restreint. On a donc lieu de s'étonner que ce beau phénomène, qui chez l'iodure de diamylcyanine saute aux yeux, ne soit pas mentionné jusqu'à ce jour, ou ait seulement reçu une explication erronée (Kenngott chez Nadler et Merz l. c.). Car il est probable que les cristaux que M. Kenngott a décrits comme distincts par leur couleur et appartenant à deux types cristallins, auront été les mêmes, mais aplatis tantôt parallèlement à la face (001), tantôt parallèlement à la face (100). Il n'est donc pas étonnant que ces cristaux devaient montrer, d'après ce qui a été dit, selon

la face observée une couleur différente à la lumière réfléchie."

Séchés à l'air ces prismes contiennent $1^1/_2$ molécules d'eau [1]), qu'ils perdent quand on sèche la matière colorante sur l'acide sulfurique. Ce sel anhydre est très-hygroscopique; exposé à l'air, le poids primitif est regagné en quelques heures. Quand l'iodure de diamylcyanine séché à l'air est chauffé dans l'étuve de 100°—110°, une perte de poids, égale à la précédente, est observée. L'hygroscopicité que montre de même ce sel anhydre, quand il n'a été séché que pendant un court intervalle, se perd totalement quand le chauffage est continué durant quelques heures. De 110° à 130° aucune perte de poids n'est observée. Cependant, quand cette température est maintenue quelque temps, la masse qui s'était fondue à environ 100°, se solidifie complètement sans qu'une perte de poids soit observée. Au-dessus de 150° une perte lente et progressive démontre la décomposition.

La substance solidifiée à 130° dissoute dans de l'alcool donne des cristaux, qui ont le point de fusion et les propriétés de l'iodure de diamylcyanine et contiennent de même $1^1/_2$ molécules d'eau.

Il nous semble, que la matière solidifiée à 130° et le sel anhydre non hygroscopique doivent être regardés comme des formes allotropiques de l'iodure de diamylcyanine anhydre hygroscopique, comme on l'obtient en séchant sur de l'acide sulfurique ou durant peu de temps dans l'étuve à 100° le sel cristallisé de l'alcool.

Chauffé brusquement à l'étuve ou en tube capillaire, l'iodure de diamylcyanine séché à l'air fond à environ 100° [2]), en se colorant en vert brun à 93°. Ce même point de fusion

---

1) M.M. Nadler et Merz, dans leur beau mémoire l. c., trouvent aussi $1\frac{1}{2}$ H_2O pour la matière colorante, cristallisée de la solution alcoolique moyennement concentrée. Mais nous ne pouvons pas confirmer leur observation que les cristaux sont réduits en poudre quand on les sèche sur de l'acide sulfurique.

2) M.M. Nadler et Merz ont observé le même point de fusion.

est observé pour le sel séché sur de l'acide sulfurique, quand on le chauffe brusquemeut à l'étuve.

Nos analyses nous semblent indiquer d'une manière décisive $C_{29}H_{35}Az_2I$ comme la composition du sel anhydre. Nous donnons premièrement les résultats obtenus pour le sel anhydre de diverse provenance, ensuite ceux pour le sel séché à l'air jusqu'à poids constant, enfin les chiffres pour les pertes observées en séchant le sel [1]).

1.	0.3315 gr.	donnèrent	0.7843 gr. CO_2 et 0.1971 gr. H_2O.
2.	0.5616 „	„	24 c.c. d'azote à 15° et sous une pression de 766 m.m.
3.	0.5390 „	„	0.2291 gr. AgI et 0.003 gr. Ag.
4.	0.2588 „	„	0.6125 gr. CO_2 et 0.1607 gr. H_2O.
5.	0.5460 „	„	24.25 c.c. d'azote à 18° et sous une pression de 763 m.m.
6.	0.4800 „	„	0.1959 gr. AgI et 0.0049 gr. Ag.
7.	0.2739 „	„	0.6476 gr. CO_2 et 0.1665 gr. H_2O.
8.	0.3199 „	„	0.1385 gr. AgI.
9.	0.2900 „	„	0.6860 gr. CO_2 et 0.1780 gr. H_2O.
10.	0.2264 „	„	0.5392 gr. CG_2 et 0.1385 gr. H_2O.

1) Comme MM. NADLER ei MERZ l'ont déjà observé les analyses de l'iodure de diamylcyanine offrent quelques difficultés: les autres cyanines montrent la même particularité. Pour compléter ce que nous avons dit ce Recueil II p. 312 (note) nous remarquons, que les tubes de combustion, employés par nous pour les dosages de carbone et d'hydrogène, communiqués dans ce mémoire, étaient d'une largeur intérieure d'environ 15 millimètres et d'une longueur de 85 centimètres. Outre une couche de quelques centimètres d'oxyde de cuivre cohérent, les produits de décomposition devaient passer une couche de chromate de plomb assez finement pulverisé d'une longueur de 15 centimètres, ensuite une couche de 25 centimètres d'oxyde de cuivre très-fin. Une colonne de planures d'argent minces de 15 centimètres de long environ servait à la décomposition des gaz oxyde d'azote Quand l'argent avait servi pour quelques analyses, l'iode fut enlev en traitant le métal avec du zinc et de l'acide sulfurique dilué. Dans quelques analyses, où la couche d'argent était moins longue, nous nous sommes servis en outre d'une colonne de cuivre métallique. Ce cuivre, réduit dans un courant d'hydrogène. fut ensuite chauffé au rouge dans un courant d'azote pur, dans lequel on le laissa refroidir.

alculé pour $C_{29}H_{35}Az_2I$		Trouvé 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Calculé pour $C_{29}H_{37}Az_2I$
C	64.7	64.5	—	—	64.5	—	—	64.5	—	64.5	65.-	64.4
H	6.5	6.6	—	—	6.9	—	—	6 8	—	6.8	6 8	6.9
Az	5.2	—	5.-	—	—	5.2	—	—	—	—	—	5.2
	23.5	—	—	23.6	—	—	23.2	—	23.4	—	—	23.5

Les analyses 1, 2, 3 se rapportent à un sel recristallisé dans de l'alcool, séché de 100°—106°, et qui avait été préparé du periodure. Les analyses 4, 5, 6 sont faites d'un iodure de diamylcyanine séché de 100°—106°, gagné de la masse résineuse en employant de l'acétone, dans laquelle le sel fut recristallisé. Ce même sel, recristallisé dans l'alcool et séché de 100°—110° a servi pour les analyses 7 et 8. Les substances enfin, qui ont servi pour les analyses 9 et 10, furent séchées jusqu'à poids constant sur de l'acide sulfurique; la première de ces deux analyses a été faite d'un sel auparavant recristallisé dans de l'acétone, la seconde d'un sel auparavant recristallisé dans de l'alcool.

Les analyses suivantes sont faites d'iodure de diamylcyanine séché à l'air jusqu'à poids constant. Les trois premières se rapportent au même iodure que les analyses 1—3, dont nous venons de communiquer les résultats. La quatrième est faite d'un sel recristallisé dans l'acétone et qui avait été pulvérisé et exposé une quinzaine à l'air avant que le poids constant fût observé.

1. 0.3376 gr. donnèrent 0.7625 gr. CO_2 et 0.2125 gr. H_2O.
2. 0.3242 „ „ 0.7327 „ „ „ 0.2069 „ „
3. 0.5658 „ „ 0.2272 „ AgI „ 0.0026 gr. Ag.
4. 0.3663 „ „ 0.8324 „ CO_2 „ 0.2306 gr. H_2O.

Calculé pour $C_{29}H_{35}Az_2I + 1\frac{1}{2}H_2O$		Trouvé 1	2	3	4	Calculé pour $C_{29}H_{37}Az_2I + 1\frac{1}{2}H_2O$
C	61.6	61.1	61.6	—	62.—	61.4
H	6.7	7.—	7.1	—	7.—	7.1
Az	5.—	—	—	—	—	4.9
I	22.4	—	—	22.2	—	22.3

Suivant les résultats numériques obtenus en séchant l'iodure de diamylcyanine.

1. 0.3495 gr. perdirent 0.0180 gr. H_2O.
2. 0.2883 „ „ 0.0144 „ „
3. 0.3831 „ „ 0.0198 „ „
4. 0.3050 „ „ 0.0150 „ „
5. 0.3979 „ „ 0.0211 „ „
6. 0.5433 „ „ 0.0276 „ „

Calculé pour $C_{29}H_{35}Az_2I + 1\frac{1}{2}H_2O$	Trouvé 1	2	3	4	5	6
$1\frac{1}{2}H_2O = 4.8$	5.2	5.—	5.2	4.9	5.3	5.1

Les sels analysés ont tous été séchés à l'air jusqu'à poids constant. Ceux des analyses 1 et 2 furent séchés ensuite jusqu'à poids constant à l'étuve à 110°, celui de l'analyse 3 sur de l'acide sulfurique. Le sel employé pour ces dosages avait été gagné par recristallisation dans de l'alcool. L'analyse 4 se rapporte à de l'iodure de diamylcyanine recristallisé de l'acétone; l'iodure a été séché sur de l'acide sulfurique. Précipité de la solution alcoolique par de l'eau, la substance de l'analyse 5 a été séchée à l'étuve à 105°. L'analyse 6 a été faite en chauffant de 100°—110° un sel, obtenu en dissolvant dans de l'alcool l'iodure de diamylcyanine, qui s'était pris en masse solide dans l'étuve à 130° (voir p. 357).

PERIODURE DE DIAMYLCYANINE.

Nous avons déjà parlé de ce corps en communiquant la méthode selon laquelle une partie de notre iodure de diamylcyanine a été préparée. Comme nous l'avons dit l'action de l'iode ne se borne pas à la formation du periodure; on obtient encore un autre produit en de belles aiguilles rouges, dont nous n'avons pas encore réussi à régénérer l'iodure de diamylcyanine. En opérant comme suit, ce corps reste presque entièrement dans l'alcool mère, dont il se dépose par le repos. On dissout au bain-marie 1 partie d'iodure de diamylcyanine dans environ 100 parties d'alcool, et on ajoute 1 partie d'iode également en solution alcoolique. On obtient un précipité, que l'on filtre et que l'on recristallise dans un mélange d'alcool et d'acétone à parties égales. De belles aiguilles d'un vert très-foncé se déposent. Elles fondent, chauffées en tube capillaire, de 187°—189°, ne perdent pas en poids sur de l'acide sulfurique, sont peu solubles dans de l'alcool, très-solubles dans de l'acétone. Les solutions sont d'un bleu qui vire au violet.

1. 0,2476 gr. donnèrent 0,4025 gr. CO_2 et 0,1080 gr. H_2O.

2. 0,3223 gr. suspendus dans de l'alcool et digérés au bain-marie avec de l'amalgame de sodium donnèrent 0,2778 gr. AgI et 0,0051 gr. Ag.

Calculé pour:		Trouvé:	
$C_{29}H_{35}Az_2I + I_2$		1	2
C	44.—	44.3	—
H	4.4	4.8	—
Az	3.6	—	—
I	48.—	—	48.4

Nous nous occupons de soumettre à un examen plus minutieux la réaction de l'iode (et du brome) sur les cyanines [1]).

1) Quand on ajoute une solution alcoolique d'iode à une solution aqueuse d'iodhydrate de quinoléine on obtient un periodure, qui ressemble beaucoup au produit décrit par M.M. CLAUS et ISTEL Ber. d. D. Chem. Ges. XV, p. 824. Nous reviendrons sur ce sujet.

Après avoir démontré, à ce qui nous paraît, que l'iodure de diamylcyanine, qui prend naissance quand le mélange des iodures d'amylquinoléyl- et d'amyllépidylammonium est traité par de la potasse caustique, a la composition $C_{29}H_{35}Az_2I$, nous nous intéressions fortement à rechercher si de l'iodure d'amyllépidylammonium seul une matière colorante homologue pourrait se former.

Tous nos efforts pour préparer ce sel ont été infructueux. La solution alcoolique de l'iodure d'amyllépidylammonium pur (voir p. 27) est colorée en rouge et non en bleu en la chauffant avec une solution de potasse caustique. Dans la solution aqueuse du même sel une masse résineuse se forme sous l'influence de la lessive caustique, qui se dissout dans l'alcool. Cette solution a la couleur rouge ou violette. Exposée à l'air elle tourne au bleu ou bleu verdâtre. Il nous a été impossible d'isoler de ces solutions une matière colorante cristallisable.

Nous fondant sur ces expériences, la conclusion nous paraît inévitable que l'iodure d'amyllépidylammonium ne peut produire une matière colorante de la formule

$$C_{30}H_{37}Az_2I \text{ ou } C_{30}H_{39}Az_2I,$$

comme de même de l'iodure d'amylquinoléylammonium une matière de la composition

$$C_{28}H_{33}Az_2I \text{ ou } C_{28}H_{35}Az_2I$$

ne peut prendre naissance.

Sans vouloir discuter sur la manière dont les résultats obtenus par M.M. Nadler et Merz et par M. Hoffmann pourraient s'expliquer, il nous semble que ce n'est de la cyanine $C_{29}H_{35}Az_2I$, c'est à dire de l'iodure de diamylcyanine, qui ne se forme que d'un mélange des iodures d'amylquinoléyl- et d'amyllépidylammonium, que l'existence est véritablement démontrée.

Rotterdam, / Amsterdam, Novembre 1884.

EXTRAITS.

Une réaction microchimique sur les tannins.

PAR M. J. W. MOLL [1]).

L'auteur donne d'abord un résumé des différentes méthodes, qu'on a suivies jusqu'ici pour déceler les tannins dans les plantes. Il mentionne aussi le travail de M. FRANCHIMONT [2]) sur ce sujet, qu'il convient peut-être de rappeler ici puis qu'il n'a pas paru dans les Jahresberichte.

FRANCHIMONT essaya pour déceler les tannins le chlorure et l'acétate ferrique, la potasse et le dichromate de potassium, et rejetta l'emploi de la dernière substance, très recommandée alors par SANIO et d'autres, puisqu'elle réagit en même temps sur beaucoup d'autres corps. Il recommanda enfin l'emploi de l'acétate ferrique au lieu du chlorure, et il plongea les branches, qu'il voulut examiner, dans une solution aqueuse du sel et les y laissa séjourner quelque temps. Il mentionna en même temps que, par l'acétate de

1) Maandblad voor natuurwetenschappen, 19 Nov. 1884.

2) Bijdrage tot de kennis van het ontstaan en de chemische constitutie der zoogenaamde terpeenharsen. Leide 1871. Thèse pour le doctorat ès-sciences. Un extrait de ce travail se trouve Archiv. Neerland. T. VI, p. 426.

cuivre, qu'il avait employé pour démontrer la présence certaine de résines terpéniques [1]) dans le tissu végétal, non seulement les tannins, mais aussi les glucosides et les matières albuminoïdes sont plus ou moins colorées en brun-rouge; il ajouta qu'avec un peu d'exercice il serait possible de déceler les tannins à l'aide de ce même reactif.

M. Moll a eu l'idée de fixer d'abord les tannins dans une combinaison insoluble avant de les traiter avec l'acétate ferrique. Il a essayé beaucoup de substances p. e. les acides sulfurique et chlorhydrique, l'acétate basique de plomb; mais les précipités ainsi formés ne furent pas colorés par les sels ferriques; le dichromate de potassium et l'azotate mercureux, dont les précipités se colorent un peu par les sels ferriques sans noircir cependant; enfin l'eau de baryte, le chlorure de lithium, le carbonate acide de potassium, l'azotate et l'acétate de cuivre, l'azotate de plomb et l'acétate d'uranium, dont les précipités noircissent tous avec les sels ferriques. De toutes ces substances il n'y en avait qu'une, à savoir l'acétate de cuivre, qui se montra propre au but qu'il se proposait.

Il a fait aussi l'expérience que la meilleure méthode est de placer les branches fraiches dans une solution aqueuse, saturée d'acétate de cuivre et de les y laisser pendant quelques jours. Il en fait alors des coupes, qu'il traite avec une solution aqueuse d'acétate ferrique très faible, d'environ 0.5 %; il les lave ensuite à l'alcool pour éloigner l'air et le chlorophylle et les examine enfin dans la glycérine. De cette manière il est même en état de distinguer les deux classes de tannins, ceux qui prennent une teinte bleuâtre et ceux qui prennent une teinte noir-verdâtre, avec les sels ferriques.

A. P. N. F.

---

1) Qui donnent une combinaison cuivrique insoluble d'un vert émeraude.

Sur la décomposition des acides organiques sous l'influence de la lumière solaire.

PAR M. HUGO DE VRIES [1]).

C'est du chapitre VII (portant le titre indiqué ci-dessus) d'un travail intitulé „Sur la périodicité dans l'acidité des plantes grasses," que nous donnons un extrait.

L'auteur y communique quelques expériences qu'il a faites pour s'assurer de la justesse des observations d'autrui et de la rapidité de la décomposition en question.

Pendant l'été de 1881 il exposa souvent 10 cc. d'une solution d'acide oxalique $^1/_{10}$ normale, dès 9 heures du matin jusqu'à 5 heures du soir, après quoi il dosa l'acide. L'intensité chimique de la lumière différant beaucoup à différents jours et une lumière non interrompue n'offrant aucune garantie de la présence d'une grande quantité de rayons chimiques, il lui est souvent arrivé par des jours pleins de soleil que le titre de la liqueur n'avait presque pas diminué; très souvent les liqueurs furent neutralisées par 7.5 à 9.5 cc. de potasse au lieu de 10 cc.; de $^1/_{20}$ à $^1/_4$ de l'acide oxalique avait donc disparu.

Le 3 août dans une expérience semblable, tout juste la moitié de l'acide oxalique fut détruite. Une exposition de plusieurs jours faisait souvent disparaître tout l'acide.

Des solutions encore plus faibles p. e. de 0.025 et de 0.01 d'éq. sont ordinairement devenus neutres après 1 ou 2 jours. La décomposition est d'autant plus rapide que la couche exposée est plus mince. Lorsqu'il fit passer un courant d'air régulier sur la liqueur la perte d'acide fut très considérable.

---

1) Versl. en Mededeel. der Koninkl. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurkunde. 3de Reeks. Deel I.

Ayant imbibé du papier buvard avec la solution une exposition d'un jour lui suffit ordinairement pour faire disparaître toute trace de l'acide. En comparant des solutions différentes il observa que dans des solutions plus fortes et plus faibles que la $^1/_{10}$ normale la rapidité de la décomposition est toujours plus petite dans les mêmes circonstances et au même jour. Pour les solutions plus fortes la raison qu'elles dissolvent moins d'oxygène, peut en être la cause en partie.

Avec des solutions des acides malique, citrique et tartrique il obtint des résultats semblables, mais la décomposition est beaucoup plus lente. Il exposa p. e. 10 cc. d'une solution $^1/_{10}$ normale de ces trois acides et de l'acide oxalique, du 26 au 28 juin 1881. Après ce temps 0,285 de l'acide oxalique, 0.04 de l'acide malique, 0.05 de l'acide citrique et 0.06 de l'acide tartrique avaient disparu. Des solutions plus faibles lui fournirent des résultats semblables.

L'évaporation des solutions par le soleil le gêna beaucoup et l'emploi de plaques de verre pour les couvrir donne lieu à des fautes parce qu'on ne sait pas si le pouvoir absorbant et réfléchissant de ces plaques est absolument égal. C'est pourquoi M. de Vries a employé plus tard des solutions des acides dans la glycérine pure, qu'il exposa en couches minces dans des capsules de verre à fond plat. Une exposition de 7 jours (du 13 au 20 août) fournit les résultats suivants: 10 cc. d'une solution de 0.2 d'éq. d'acide maliqne avait perdu 0.21 de l'acide et celle de 0.1 d'éq. d'acide citrique 0.15.

Si l'on expose les solutions dans un appareil où l'oxygène de l'air n'a pas d'accès, p. e. dans un tube à essai renversé sur le mercure, on n'observe aucune décomposition même après plusieurs jours. Si on les expose dans de longs tubes placés horizontalement ou dans des flacons laveurs tandis qu'on fait passer un courant d'air exempt d'acide carbonique d'abord sur les liquides et puis dans une solution titrée de baryte, on peut démontrer la formation de l'acide carbonique et le doser. L'auteur trouva que tout l'acide disparu était

transformé en acide carbonique. Dix cc. p. e. d'une solution $^1/_{10}$ normale d'acide oxalique ayant perdu en 5 jours 0.205, la quantité trouvée de l'acide carbonique y correspondait presqu' exactement.

L'auteur s'est assuré aussi que les acides nommés sont seulement décomposés dans la lumière bleue et non dans la lumière rouge.

Les sels neutres de potassium des quatre acides deviennent faiblement alcalins par une exposition à la lumière du soleil. M. DE VRIES émet l'hypothèse que les molécules de ces sels ne sont pas sensibles à la lumière, mais que c'est la petite quantité de l'acide, mise en liberté par dissociation, dans des solutions très faibles, qui seule est décomposée.

L'auteur communique ensuite quelques expériences sur la réduction des sels ferriques par les acides organiques sous l'influence de la lumière. Le rôle du fer dans ce cas est de transporter continuellement l'oxygène sur la substance organique qui est oxydée.

Il ajouta à une solution de 0.2 d'éq. d'acide oxalique soit du chlorure ferrique, soit de l'hydrate ferrique récemment préparé. Les solutions jaunes obtenues de cette façon furent exposées à la lumière du soleil dans des tubes renversés sur le mercure ou sur la solution elle même. Presqu' instantanément un assez fort dégagement de gaz commença à se produire et dura jusqu'à ce que le liquide fût décoloré; le sel ferreux s'était précipité. Le citrate ferrique se comporta de la même façon.

Des solutions des acides citrique, malique et tartrique de 0.1—0.2 d'éq. additionnées de chlorure ou d'hydrate ferrique jusqu'à ce qu'elles eurent une couleur brune, se décoloraient dans l'espace de $^1/_2$ à 2 heures lors qu'elles étaient placées dans la lumière du soleil; il ne se forma point de précipité, le sel ferreux restant dissout. Les sels ferriques étaient totalement décomposés car l'acide tannique ne produisit plus de precipité dans les liqueurs. Placées dans l'obscurité elles absorbèrent l'oxygène de l'air et se colorèrent de nouveau.

Des traces de sels ferriques suffisent pour transformer en peu de temps des quantités considérables d'acides organiques. La seule condition est le libre accès de l'air. P. e. 10 cc. d'une solution $^1/_{10}$ normale d'acide oxalique additionnés d'une trace de chlorure ferrique perdirent en 2 heures 0.25, et 10 cc. de solutions d'acide malique, tartrique et citrique de la même teneur perdirent en 7 heures 0.2, 0.25 et 0.36. En comparant ces chiffres à ceux obtenus avec des solutions exemptes de fer, on voit qu'ils sont d'un tout autre ordre.

M. DE VRIES émet enfin l'idée que la propriété du fer de transporter, sous l'influence de la lumière, l'oxygène sur des composés organiques qui s'oxydent, pourrait jouer un rôle dans les réactions, qu'on observe tant dans le règne animal que dans le règne végétal, où une quantité considérable d'oxygène doit être transportée comme c'est le cas dans le sang et dans la chlorophylle. Il y aurait quelque analogie avec le phénomène de la respiration.

A. P. N. F.

L'action des combinaisons chimiques sur les globules de sang, considérée en rapport avec leur poids moléculaire.

PAR M. H. J. HAMBURGER [1]).

Les expériences de M. HUGO DE VRIES sur l'affinité des substances dissoutes dans l'eau, dont on trouve un résumé

1) Onderzoekingen gedaan in het Physiologisch Laboratorium der Utrechtsche Hoogeschool 3e Reeks. IX. p. 26 et suiv.

dans ce Recueil [1]), ont donné lieu à des recherches analogues dans le laboratoire physiologique de l'Université d'Utrecht.

M. DONDERS, en cherchant le minimum de concentration, à laquelle quelques solutions salines n'attaquaient plus les globules de sang, remarqua qu'il y avait une certaine concordance entre ses résultats et ceux que M. DE VRIES avait obtenus dans ses expériences sur la plasmolyse dans les cellules végétales; sur sa demande M. HAMBURGER entreprit de faire une étude plus approfondie de ce sujet.

I. ACTION DES DISSOLUTIONS SALINES SUR LE SANG DE BOEUF DÉFIBRINÉ.

La méthode, dont s'est servi l'auteur, consiste dans l'addition d'une dissolution saline étendue au sang défibriné. Si la concentration de celle-ci est plus grande que la concentration limite, on voit après quelque temps, se former un dépôt de globules, tandis que la liqueur surnageante devient incolore; si au contraire elle est trop faible, le dépôt de globules ne se forme pas si distinctement et la liqueur surnageante se colore en rouge.

Pour chaque sel M. HAMBURGER chercha deux concentrations donnant lieu aux phénomènes décrits et en prenant la moyenne des valeurs trouvées il obtint ainsi la concentration limite.

Les expériences étaient exécutées d'ordinaire dans des tubes à essai avec 3 c.c. de sang et 20 c.c. de la dissolution saline [2]).

Dans le tableau suivant on a rassemblé les résultats obtenus de cette manière avec quelques substances, que M. DE VRIES, lui-même a employées dans ses expériences.

---

1) Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. T. III. p. 20 et suiv.

2) Des expériences spéciales démontraient d'ailleurs qu'une variation dans les proportions du sang et de la solution n'avait aucune influence sur la marche générale du phénomène.

TABLEAU A.

Noms des substances.	Concentration à laquelle se forme un dépôt de globules.	Concentration à laquelle la liqueur se colore en rouge	Concentration limite. (Moyenne).	Concentrations isotoniques avec une solution d'azotate potassique a 1 p C. selon M. DE VRIES.
Azotate potassique	1.04 p.C.	0.96 p.C.	1.00 p.C.	1.01 p.C.
Chlorure sodique	0.60 »	0.56 »	0.58 »	0.585 »
Sulfate potassique	1.16 »	1.06 »	1.11 »	1.305 »
Sucre de canne	6.29 »	5.63 »	5.96 »	5.13 »
Acétate potassique	1.072 »	1.003 »	1.03 »	0.98 »
Oxalate »	1.27 »	1.18 »	1.225 »	1.245 »
Sulfate magnésique à 7 mol. d'eau	3.25 »	3.26 »	3.39 »	3.69 »
Sulfate magnésique anhydre	1.84 »	1.72 »	1.78 »	1.80 »
Chlorure calcique fondu	0.853 »	0.794 »	0.823 »	0.832 »

En comparant les valeurs inscrites dans les deux dernières colonnes on s'aperçoit que les concentrationslimites des solutions employées par M. HAMBURGER coïncident avec les concentrations isotoniques de M. DE VRIES.

Voici maintenant le résultat de quelques expériences faites avec des substances, qui ne paraissent pas dans les recherches de M. DE VRIES.

TABLEAU B.

Noms des substances.	Concentration à laquelle se forme un dépôt de globules.	Concentration à laquelle la liqueur se colore en rouge	Concentration limite (Moyenne).	Coëfficient isotonique [1]).	Concentration limite calculée à l'aide des coëfficients isotoniques de M. DE VRIES.
Iodure potassique	1.71 p.C.	1.57 p.C.	1.64 p.C.	3	1.66 p.C.
» sodique	1.54 »	1.47 »	1.55 »	3	1.50 »
Bromure potassique	1.22 »	1.13 »	1.17 »	3	1.19 »
» sodique	1.06 »	0.98 »	1.02 »	3	1.03 »
Chlorure magnésique ($MgCl_2 + 6\ H_2O$)	1.58 »	1.47 »	1.575 »	4	1.522 »
Chlorure barytique ($BaCl_2 + 2\ H_2O$)	1.87 »	1.75 »	1.81 »	4	1.83 »

1) Ces coëfficients sont calculés à l'aide des coëfficients partiels, donnés par M. DE VRIES (Voyez ce Recueil T. III, p. 25).

Quand à l'action des acides sur les globules de sang, les expériences exécutées à ce sujet n'aboutirent pas. L'addition des solutions d'acide tartrique, d'acide hippurique et d'acide citrique à concentration très différente causa, après un espace de temps plus ou moins long, la formation d'une masse granuleuse et une coloration d'un brun foncé. Les solutions d'acide borique et de chlorure ammonique au contraire enlevèrent toujours de l'hémoglobine aux globules en formant une liqueur colorée d'un rouge persistant.

Afin de neutraliser autant que possible l'action de l'eau dans ces expérienccs, on y apporta une légère modification, consistant dans l'addition d'une certaine quantité de chlorure ammonique à une solution d'azotate potassique, de sorte que la concentration du liquide total, par rapport à ce dernier sel, était de 1.04 p.C. Ce mélange fut ajouté à une autre solution d'azotate de la même concentration mais contenant un dépôt de globules de sang. En faisant varier les proportions du sel ammoniaque ajouté, on pouvait déterminer la quantité minimum de cette substance, suffisant à enlever de l'hémoglobine aux globules. M. Hamburger trouva que le minimum était atteint, quand la proportion de chlorure ammonique était de 0.097 p.C. de la solution saline ajoutée (la densité étant prise = 1).

Pour l'acide borique on trouva de la même manière un minimum de 0.086 p.C.

Cependant il est à remarquer qu'en employant des dissolutions d'azotate potassique plus concentrées, on peut augmenter sensiblement la dose de chlorure ammonique, sans apercevoir la coloration rouge, due à la destruction des globules.

On peut déduire de ce fait que l'azotate potassique, du moins entre certaines limites de concentration, entrave l'action délétère du chlorure ammonique sur les globules et que probablement la concentration limite pour ce sel est encore un peu inférieure à 0.097 p. c., vu que la densité de 1.04 ne correspond pas précisément à la concentration limite de l'azotate potassique.

L'action de l'urée et de la glycérine, étudiée par l'auteur, se manifestait toujours, dans des conditions de concentration très différentes par une coloration rouge, due à l'extraction de l'hémoglobine. Celle de la glycérine ne se déclare en général que très lentement.

Il est remarquable, que la vitesse avec laquelle se déposent les globules de sang ne croît pas avec la concentration; elle est au maximum dans des solutions d'azotate potassique à 7.15 p. c. En employant des dissolutions plus concentrées la liqueur surnageante n'est plus incolore mais présente une teinte rougeâtre, phénomène qui se produit aussi dans les solutions d'autres sels et du sucre de canne.

II. L'ACTION DES DISSOLUTIONS SALINES SUR LE SANG DE BOEUF FRAIS, COMPARÉE AVEC CELLE QU'ELLES EXERCENT SUR LE SANG DÉFIBRINÉ.

Des expériences comparatives, faites avec le sang de boeuf frais et défibriné donnèrent à peu près les mêmes résultats. En général on pouvait observer que, tandis que l'isotonie du chlorure sodique et de l'azotate potassique s'était maintenue, la concentration limite pour le sang frais était un peu plus forte que pour le sang défibriné. Le sucre de canne montra un léger écart, quant à l'isotonie, des autres substances employées. C'est ce qui ressort clairement du tableau suivant.

TABLEAU C.

	Noms des Substances.	Concentration à laquelle se forme un dépôt de globules.	Concentration à laquelle la liqueur se colore en rouge.	Concentration limite. (Moyenne).	Coëfficients isotoniques	Les solutions employées étaient isotoniques avec une solution d'azotate potassique de:
Sang défibriné.	Azotate potassique	1.072 p.C.	1.05 p.C.	1.06 p.C.	3	1.06 p.C.
	Chlorure sodique	0.620 »	0.619 »	0.614 »	3	1.06 »
	Sucre de canne	5.48 »	5.38 »	5.43 »	2	1.06 »
Sang frais.	Azotate potassique	1.089 »	1.072 »	1.08 »	3	1.08 »
	Chlorure sodique	0.6305 »	0.620 »	0.625 »	3	1.08 »
	Sucre de canne	5.67 »	5.57 »	5.62 »	2	1.097 »

III. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Pour étudier l'influence de la température dans l'action des dissolutions salines sur les globules de sang, l'auteur répéta ses expériences avec le sang défibriné mais en ayant soin de maintenir les liquides pendant un espace de 20 heures à des températures différentes mais constantes (0°; 14° et 34° C.).

Les résultats sont consignés dans le Tableau suivant:

TABLEAU E.

Noms des Substances.	0°		14°		34°	
	Concentration à laquelle les globules se déposent en un liquide incolore.	Concentration à laquelle la formation d'un dépôt est incomplète et où la liqueur se colore en rouge.	Concentration à laquelle les globules se déposent en un liquide incolore.	Concentration à laquelle la formation d'un dépôt est incomplète et où la liqueur se colore en rouge	Concentration à laquelle les globules se déposent en un liquide incolore.	Concentration à laquelle la formation d'un dépôt est incomplète et où la liqueur se colore en rouge.
otate potassique	1.052 p.C.	1.03 p.C.	1.052 p.C.	1.03 p.C.	1.052 p.C.	1.03 p.C.
lorure sodique	0.62 »	0.609 »	0.62 »	0.609 »	0.62 »	0.609 »
re de canne	5.48 »	5.38 »	5.48 »	5.38 »	5.48 »	5.8 »

On voit que l'influence de la température n'est pas bien marquée. Cependant elle était assez perceptible pour qu'il fût possible de constater qu'à une température plus basse correspondait une concentration limite plus faible. Ainsi par exemple une solution d'azotate potassique à 1.03 p.C. employée à 34° provoquait une coloration rouge beaucoup plus forte qu'à 14°; tandis qu'à 0° les globules de sang restaient à peu près inattaqués.

IV. EXPÉRIENCES AVEC LE SANG D'AUTRES ANIMAUX QUE LE BOEUF.

Les phénomènes observés en faisant agir l'azotate potassique, le chlorure sodique et le sucre de canne sur le sang défibriné du porc étaient les mêmes que ceux qui s'étaient manifestés en employant le sang de boeuf.

Le sang de poule et de canard, au contraire, fournit des résultats un peu différents. En effet l'auteur trouva pour les deux concentrations, situées au delà et en deçà de la limite les valeurs suivantes.

Azotate potassique . . .	0.769 p.C.	—	0.714 p.C.
Chlorure sodique. . . .	0.4498 „	—	0.417 „
Sucre de canne.	3.944 „	—	3.66 „

En employant des solutions de chlorure calcique et de sulfate magnésique isotoniques avec la solution d'azotate potassique à 0.769 p.C. les liquides, surnageants au dessus des globules, présentaient une légère teinte rougeâtre, qui ne se laissait bien constater qu'en les comparant avec des solutions totalement incolores; à une concentration plus forte ou plus faible cette couleur augmentait en intensité.

Une solution de chlorure barytique, isotonique avec la solution d'azotate potassique à 0.769 p.C. offrait les mêmes phénomènes que la solution analogue du chlorure calcique; dans une solution plus concentrée cependant (0.798 p.C.) les globules se déposaient complètement, sans perdre la trace de l'hémoglobine.

A l'aide du sang d'oiseau (poule ou canard) M. HAMBURGER détermina les coëfficients isotoniques du ferrocyanure et du ferricyanure potassique et trouva ainsi les valeurs 8 et 12. En partant de la 3me loi, énoncée par M. DE VRIES [1]), on dérive par le calcul pour les coëfficients isotoniques de l'acide ferrocyanhydrique la valeur 4 et pour celui de l'acide ferricyanhydrique la valeur 6.

Quant au sang de tanche, en expérimentant avec le chlorure sodique et le sucre de canne l'auteur trouva que la concentration limite devait être située entre deux valeurs, correspondant à des solutions d'azotate potassique à 0.714 p.C. et à 0.625 p.C. Pour le sang de grenouille ces deux limites correspondent à des solutions d'azotate potassique contenant 0.325 p.C. et 0.2807 p.C. de sel sec.

A. C. O.

Expériences et considérations concernant la diffusion des liquides.

PAR M. HUGO DE VRIES [2]).

GRAHAM [3]), dans son mémoire sur la diffusion des liquides décrit la remarquable expérience suivante.

Il prit un cylindre en verre ayant une hauteur d'environ 15 c.m. et y versa d'abord 100 c.c. d'une solution aqueuse chaude, contenant 10 p.C. de chlorure sodique et 2 p.C. de gélose. Lorsque la masse s'était totalement figée par le refroi-

1) V. ce Recueil, T. III. p. 25.

2) Maandblad voor Natuurwetenschappen. Jaargang XI. p. 118 et suiv.

3) Philosophical transactions 1861. p. 199.

dissement, il remplit le cylindre avec 700 c.c. d'une solution contenant 2 gr. de gélose sur 100 c.c. d'eau et refroidie jusqu'au point où elle allait se prendre en gelée. Après huit jours la gelée ferme fut divisée en des tranches ayant un volume de 50 c.c. et il détermina le contenu en chlorure sodique de chaque tranche.

En comparant les résultats avec ceux qu'il avait obtenus en faisant diffuser une solution de chlorure sodique à 10 p.C. dans l'eau pure, GRAHAM se convainquit, que la vitesse de diffusion était la même dans les deux cas.

M. DE VRIES remplace le chlorure de sodium par un sel coloré, ce qui lui permet de démontrer devant un auditoire assez nombreux quelques phénomènes remarquables, ayant rapport à la diffusion. L'emploi d'une matière gélatineuse dans ces expériences a un avantage évident; on peut manier les vases à diffusion sans avoir à craindre l'effet nuisible d'un choc ou d'une secousse.

Nous décrivons ici quelques expériences faites par M. DE VRIES dans son cours de physiologie végétale.

La vitesse de diffusion dans l'eau pure et dans les gelées. Pour montrer les effets de la diffusion on se servit de tubes, fermés à la lampe à l'une des extrémités ayant une longueur de 0.5 m.m. et un diamètre intérieur de 5 m.m.

Dans le cas où l'on voulait expérimenter avec une matière gélatineuse, on se servait soit de la gélatine soit d'une gelée d'acide silicique. La solution chaude de gélatine à 4 p.C. fut versée dans les tubes jusqu'à une distance de 5 c.m. de la marge; après la coagulation l'espace restant fut presque totalement rempli par du sulfate de cuivre en cristaux et de l'eau bouillie, en ayant soin d'éliminer les bulles d'air; pour assurer une fermeture complète, on attacha à l'ouverture un tube en caoutchouc, qui après avoir été rempli d'eau fut fermé par un bouchon. Enfin les tubes furent retournés et suspendus verticalement.

Pour préparer la gelée silicique à 4 % on prit une solu-

tion équivalente de silicate potassique et on satura exactement la potasse par l'acide azotique. Le mélange resta liquide pendant quelques minutes et fut versé dans cet intervalle dans les tubes, où il se coagula immédiatement. La vitesse avec laquelle se forme la gelée oblige l'opérateur de faire le mélange pour chaque tube à part. Du reste les tubes furent arrangés de la manière décrite ci-dessus; seulement on employa le chromate potassique neutre au lieu du sulfate cuivrique. Il va sans dire que le nitrate potassique formé n'a aucune influence sur la marche du phénomène, vu que la gelée a une réaction neutre.

Pour faire l'expérience avec l'eau pure on introduisit au fond des tubes une quantité de sel, égale à celle qu'on avait employée dans les essais avec les matières gélatineuses, puis on les remplit avec précaution d'eau bouillie.

Les tubes furent laissés dans une armoire obscure pendant environ quatre mois; après ce laps de temps on se convainquit que la vitesse de diffusion des sels dans des gelées si faibles était la même que dans l'eau pure.

Lenteur de la diffusion. En observant sous le microscope la coloration de divers objets par les réactifs usités on serait tenté de croire que la diffusion se fait avec une célérité assez grande et l'on sait que pour expliquer quelques phénomènes observés dans l'étude physiologique de la plante on a souvent eu recours à la diffusion des liquides. Il est utile de détromper, à ce sujet, ceux qui commencent l'étude de la botanique et de leur montrer que la diffusion, à cause de sa lenteur extrême, ne saurait jouer le rôle, qui lui a été souvent attribué. Les expériences qu'on peut faire avec les tubes arrangés suivant la méthode décrite peuvent servir à donner une idée de cette lenteur. Dans deux tubes, où le chromate potassique se diffusait dans la gelée silicique, la coloration jaune n'avait atteint qu'une hauteur de 16 c.m. dans l'espace de neuf jours, de 30 c.m. après 5 semaines et de 50 c.m. après 3 mois. Dans les tubes, où le sulfate cuivrique était en contact avec la gélatine, la hauteur de la

colonne imprégnée était après les mêmes espaces de temps de 6, 13 et 18 c.M. Dans tous les cas le sel fixe introduit dans le fond de l'appareil n'avait pas été dissous en totalité.

M. STEPHAN [1]), en se basant sur les expériences de M. GRAHAM a calculé combien de temps il faudrait à 1 milligramme de diverses substances dissoutes dans l'eau, à une concentration de $^1/_{10}$, pour se transporter dans une direction verticale à une distance d'un mètre. Il trouva pour le chlorure sodique un espace de 319 jours, pour le sucre de canne de 2 années et 7 jours et pour l'albumine d'environ 14 années. Il découle de là que la diffusion joue un rôle bien inférieur dans le mouvement des sucs dans les plantes.

Comparaison de la vitesse de diffusion chez diverses substances. GRAHAM a montré que les acides se diffusent avec une vitesse plus grande que les sels qui en sont dérivés et que la vitesse de diffusion varie encore selon la nature de la base. Afin de prouver cette loi M. DE VRIES prit deux flacons, l'un contenant 250 c.c. d'une solution d'acide chromique et l'autre un même volume de chromate potassique neutre, les deux liquides ayant une concentration correspondant à 0.1 d'équivalent. Puis au moyen d'un bouchon troué il fixa au col du flacon un tube rempli de gelée silicique de manière que l'ouverture libre fût submergée dans le liquide; cette méthode d'opérer empêche l'évaporation du liquide.

Après deux mois l'acide chromique était monté jusqu'à une hauteur de 33 m.m. tandis que le chromate potassique n'avait atteint qu'une hauteur de 28 m.m. Après un espace de quatre mois la différence entre les hauteurs des colonnes colorées était encore plus grande, mais les vagues contours de la limite ne permirent pas de l'exprimer par des chiffres précis. Dans les deux expériences le volume des solutions était si grand, comparé à celui de la gelée qu'on pouvait

---

1) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Bd. 79, II Abth, p 214

négliger la diminution en concentration des liquides contenus dans les flacons.

Influence de la gravitation sur la diffusion. Pour une appréciation rigoureuse des divers phénomènes observés dans l'étude physiologique de la plante il est nécessaire de savoir que la gravitation n'a aucune influence sur la diffusion. Cette thèse se démontre aisément par l'expérience suivante. On arrange deux tubes contenant du chromate potassique et de la gelée silicique de telle manière que dans l'un des deux le sel se trouve au dessus de la masse gélatineuse. En comparant après quelques mois l'effet de la diffusion dans cet appareil avec celui qui se manifeste dans l'autre tube, dont le sel occupait le fond, on n'observe aucune différence réelle.

Comparaison de la vitesse de diffusion de diverses substances, par la formation d'un précipité dans la gelée. Si l'on remplit un tube ouvert par les deux bouts de gelée et si on le met en contact par ces bouts avec deux solutions différentes, qui se précipitent réciproquement, on verra après quelque temps se former un précipité là, où les deux sels se sont rencontrés. Si d'ailleurs les circonstances sont les mêmes, les chemins parcourus donneront la mesure de la vitesse de diffusion relative. Si dans une seconde expérience on remplace un des sels par un autre, donnant le même précipité avec le second sel, on pourra déduire des deux expériences la vitesse relative des deux sels à même radical acide ou basique.

Si l'on prolonge l'expérience quelques temps après qu'on a vu paraître les premiers indices d'un précipité, celui-ci ne se formera apparemment que du côté de la substance la moins diffusible et ainsi la zone, où le précipité commence à se former, sera toujours indiquée avec une grande précision.

M. de Vries a déjà fait quelques expériences avec divers sulfates contre le chlorure barytique mais il remet à plus tard la communication des détails et des résultats obtenus.

Connexion entre la vitesse de diffusion, le

coëfficient isotonique et la vitesse de transpiration liquide. GRAHAM a déterminé les vitesses de diffusion relatives de diverses substances avec une précision telle, qu'elle suffit à comparer ces vitesses à d'autres propriétés physiques des mêmes substances; ses résultats ont été vérifiés par plusieurs observateurs suivant des méthodes bien différentes. Pour éliminer autant que possible l'influence de la concentration il se servit, quant à la matière à diffuser, de solutions aussi étendues que possible (à 2 p.C. de matière fixe) mais qui permettaient encore de suivre d'une manière suffisante par l'analyse chimique, la marche de la diffusion.

En outre GRAHAM dans ces mémoires mit en ligne de compte le temps qui, pour chaque combinaison chimique, s'écoule jusqu'au moment, où dans des conditions identiques, une même quantité de la matière fixe se répand de l'appareil à diffusion dans l'eau environnante. En prenant pour unité le temps nécessaire pour laisser passer une certaine quantité de potasse, il calcula pour les autres substances le temps nécessaire pour arriver au même terme. Les chiffres obtenus de la sorte sont nommés par lui: temps de diffusion égale (Times of equal diffusion). Eu comparant entre eux ses résultats GRAHAM arriva à la conclusion, que les nombreuses substances examinées par lui pouvaient être classées dans un petit nombre de groupes, pour lequels la vitesse de diffusion est sensiblement la même [1]).

Si maintenant on compare les temps de diffusion égale avec les coëfficients isotoniques et avec la vitesse de transpiration des mêmes substances, on ne saurait méconnaître une certaine connexion entre ces diverses constantes physiques.

Commençons par comparer les temps de diffusion égale avec les coëfficients isotoniques tels qu'ils ont été détermi-

---

1) Les données de GRAHAM se trouvent dans les „*Philosophical Transactions*" des années 1850 et 1851. L'auteur n'a jamais réuni ses résultats dans un aperçu succinct; voilà probablement la cause, pour laquelle ils n'ont pas attiré l'attention autant qu'ils le méritent.

nés par M.M. DE VRIES [1]) et HAMBURGER [2]), ou calculés suivant les lois énoncées par M. DE VRIES.

upe.	2me Groupe.	3me Groupe.	4me Groupe.	5me Groupe.	6me Groupe.	7me Groupe.
e dif- = 1.4 ient ni- : 3.	Temps de diffusion = 1.7. Coefficient isotonique = 3.	Temps de diffusion = 2. Coëfficient isotonique = 4.	Temps de diffusion = 2 45. Coëfficient isotonique = 4.	Temps de diffusion = 2 45. Coëfficient isotonique = 4.	Temps de diffusion = 4. Coëfficient isotonique = 2.	Temps de diffusion = 4. Coëfficient isotonique = 2.
4) zH4)	AzO_3Na $ClNa$ $BrNa$ INa	SO_4K_2 $SO_4(AzH_4)_2$ CrO_4K_2 CO_3K_2 SO_3K_2 $C_2O_4K_2$ $C_4O_6K_2H_4$	SO_4Na_2 SO_3Na_2 CO_3Na_2 $C_2O_4Na_2$ $C_4O_6Na_2H_4$	Cl_2Ca Cl_2Mg T.d.d.=2.45 Coëff isotonique inconnu, mais probablement = 4. Cl_2Ba Cl_2Sr Cl_2Zn Cl_2Cu Cl_2Mn	SO_4Mg SO_4Zn	$C_{12}H_{22}O_{11}$ (Sacharose) $C_6H_{12}O_6$ (Dextrose)

Il résulte du tableau donné que les membres d'un même groupe ont un caractère chimique analogue; ils ont la même vitesse de diffusion et le même coëfficient isotonique. Mais en même temps la proportion de ces deux valeurs varie d'un groupe à l'autre.

Pour comparer maintenant la vitesse de diffusion avec la vitesse de transpiration, M. DE VRIES se base sur les résultats obtenus par M. HANNAY avec son microrhéomètre [3]). Ce savant nomme microrhéose l'accélération ou le ralentissement, qu'éprouve l'eau en s'écoulant par un tube capillaire, quand elle contient 1 équivalent de la ma-

1) Recueil T. III. p. 23—24

2) Recueil T. III. p.

3) J. B. HANNAY. Phil. Transactions 1879. p. 283.

tière dissoute. Le premier phénomène est indiqué par le signe — et le second par le signe +. La vitesse d'écoulement pour l'eau pure dans l'appareil de M. Hannay était de 131.3 secondes.

Noms des substances.	Temps de diffusion égale.	Microrhéose.
$AzH_4.AzO_3$	1.4	— 5.8 secondes
$KAzO_3$	1.4	— 4.9 »
AzH_4Cl	1.4	— 3.2 »
KCl	1.4	— 2.3 »
$NaAzO_3$	1.7	+ 6.6 »
NaCl	1.7	+ 9.4 »
$(AzH_4)_2SO_4$	2.0	+ 11.2 »
K_2SO_4	2.0	+ 12.3 »
Na_2SO_4	2.45	+ 24.0 »
$MgSO_4$	4.0	+ 40.6 »

Il découle de ce tableau qu'à une diffusion plus lente correspond toujours une résistance plus grande contre les parois du tube capillaire, telle qu'elle se mesure dans un appareil comme celui dont s'est servi M. Hannay.

A. C. O.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS.

Etudes cristallographiques. Preuve pour l'identité des deux places ortho dans le noyau benzénique.

PAR C. A. LOBRY DE BRUYN.

Dans le laboratoire de M. FRIEDEL j'ai déterminé les cristaux des quatre corps obtenus par la réaction entre l'éthylate et le méthylate de potassium d'une part et l'oxyéthyl- et l'oxyméthylnitrobenzonitrile (l. 2, 6, CAz sur 1) de l'autre. Ces réactions, ainsi que je l'ai communiqué il y a un an [1]) se passent de telle sorte que les groupes oxyéthyle et oxyméthyle sont substitués au groupe nitro.

Dioxyéthylbenzonitrile [$C_6H_3(OC_2H_5)_2$. CAz. 1, 2, 6 CAz sur 1].

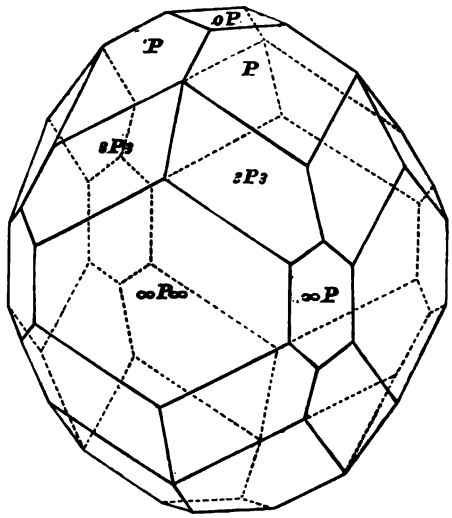
Système: quadratique. Les cristaux sont positifs.

Facettes observées: 0 P, P, 3 P 3, ∞ P, ∞ P ∞.

---

1) Ce Rec. T. II. 219 e. s. p. 231.

Rapport des axes; a : a : c = 1 : 1 : 0.5647.



Les valeurs de m et n (= 3) sont calculées des deux angles mPn : mPn.

Angles:	Mesuré:	Calculé:
0 P : P	141°23′ (moyen. de 8 mes.)	
P : P	127°38′ (» » 8 »)	127°38′
mPn : mPn [1])	147°50′	
mPn : mPn	134°10′	
P : 3 P 3	150°21′ (» » 12 »)	150°14′
3 P 3 : ∞ P ∞	145°47′ (» » 9 »)	145°47′

La mesure des angles des cristaux du dioxyméthylbenzonitrile [$C_6H_3(OCH_3)_2$. CAz 1, 2, 6, CAz sur 1] ne m'a pas donné de nombres exacts, plusieurs des facettes étant tellement striées qu'une mesure tant soit peu précise était impossible.

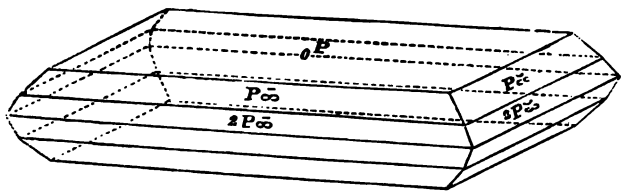
Oxyéthyloxyméthylbenzonitrile [C_6H_3. OC_2H_5. OCH_3. CAz 1, 2, 6, CAz sur 1]. J'ai signalé deux corps pré-

1) Sur le cite du prisme.

sentant cette composition. La mesure goniométrique a prouvé qu'ils sont identiques.

Système: orthorhombique. Rapport des axes a : b : c = 0.796 : 1 : 1.65.

Facettes observées: 0 P, P$\breve{\infty}$, P$\bar{\infty}$, 2 P$\breve{\infty}$, 2 P$\bar{\infty}$. m = 2.



Angles :	Corps obtenu de $C_6H_3.OCH_3.CAz.AzO_2 + KOC_2H_5$	$C_6H_3.OC_2H_5.CAz.AzO_2 + KOCH_3$
0 P : P$\breve{\infty}$	121° 5′ (moyen. de 14 mes.)	121°7′ (moyen. de 4 mes.)
P$\breve{\infty}$: P$\breve{\infty}$	117°40′ (» » 4 »)	117°44′
P$\breve{\infty}$: 2 P$\breve{\infty}$	163°49′	
2 P$\breve{\infty}$: 2 P$\breve{\infty}$	146°19′	
0 P : P$\bar{\infty}$	115°52′ (» » 2 »)	115°49′ (» » 3 »)
0 P : 2 P$\bar{\infty}$	103°21′ (» » 2 »)	103°14′
P$\bar{\infty}$: 2 P$\bar{\infty}$	168°1′ (» » 2 »)	167°58′ (» » 4 »)
2 P$\bar{\infty}$: 2 P$\bar{\infty}$	152′59′ (» » 3 »)	152°53′ (» » 2 »)

Les cristaux sont positifs. L'angle des axes optiques mesuré dans l'air est de 69° environ; dans l'huile d'olives il est de 46°10′. La macrodiagonale est bissectrice aigüe.

De la concordance complète des ces nombres résulte l'identité, déjà soupconnée (voir l. c. p. 226 et 232) des deux produits, obtenus l'un par la réaction du méthylate de potassium sur l'oxyéthylnitrobenzonitrile, l'autre par celle de l'éthylate de potassium sur l'oxyméthylnitrobenzonitrile.

Les équations suivantes représentent ces réactions:

$$C_6H_3.OC_2H_5.CAz.AzO_2 + KOCH_3 = C_6H_3.OC_2H_5.CAz.OCH_3 + KAzO_2$$
$$C_6H_3.OCH_3.CAz.AzO_2 + KOC_2H_5 = C_6H_3.OCH_3.CAz.OC_2H_5 + KAzO_2.$$

La conclusion directe que l'on peut tirer de cette identité est celle que les deux places occupées par les groupes oxyméthyle et oxyéthyle dans le noyau de la benzine sont situées symétriquement par rapport au groupe cyanogène. Or j'ai démontré aussi qu'on peut transformer le corps $C_6H_3.OCH_3.CAz.OCH_3$ [résultant de l'action du méthylate de potassium sur l'oxyméthylnitrobenzonitrile] d'abord en un acide dioxyméthylbenzoïque et ensuite dans l'acide γ-résorcylbenzoïque, dont la constitution est $C_6H_3(OH)_2COOH$ 1.2.6 (COOH sur 1) suivant M.M. Tiemann et Parisius [1]). La formation de cet acide est aussi en concordance complète avec la position symétrique des deux groupes oxyalkyle, qui d'ailleurs, suivant quelques transformations [l. c. p. 221 et [2])] occupent les places des groupes hydroxyle de la résorcine. Il suit de là que ces deux places sont les places ortho. Par conséquent les deux réactions citées plus haut donnent une preuve nouvelle et assez simple de l'identité des deux places ortho dans le noyau benzénique.

---

1) Ber. d. Deutsch. Chem. Gesell. XIII. 2354 voir aussi: Senhofer et Brunner Wien. Akad. Ber. de 1879. T. 80. p. 515. 519, qui ont nommé cet acide: acide β-métadioxybenzoïque.

J'ai obtenu encore en partant du dioxyéthylbenzonitrile, au moyen de la potasse fondante l'amide de l'acide dioxyéthylbenzoïque et cet acide lui-même (pts. de fus. 184° et 157°) [en formules $C_6H_3(OC_2H_5)_2COAzH_2$ et $C_6H_3(OC_2H_5)_2COOH$].

2) En introduisant les dioxyalkylbenzonitriles dans de la potasse fondante à une température de 190° environ, l'on n'obtient que de la résorcine.

Laboratoire de minéralogie de la Sorbonne.

Paris, Juin 1884.

Présenté à la Rédaction le 24 déc. 1884.

Sur l'acide propionique, le bromure et le di-cyanure de propionyle.

PAR C. A. LOBRY DE BRUYN [1]).

Dans les premiers jours du mois d'Octobre 1880 j'avais commencé, d'après le conseil de M. FRANCHIMONT, la préparation de l'acide propionique pur dans le but de tâcher de faire, par voie de synthèse, l'acide propionylformique: $CH_3CH_2COCOOH$. Quelques temps après cependant M.M. CLAISEN et MORITZ [2]) ont publié un travail dans lequel ils signalent cette synthèse. Cela étant je n'ai pas achevé mon travail, de plus j'ai perdu par un incendie la plus grande partie de mon produit principal dont je vais parler; mais comme j'ai obtenu d'après mon mode d'opérer un résultat, différant de celui de M.M. CLAISEN et MORITZ je veux cependant publier les faits observés.

En partant de l'acide propionique [3]) j'ai préparé le bro-

---

1) V. le procès-verbal de la séance du 29 avril 1881 de l'Académie Royale d'Amsterdam.

2) Ber. d. deutschen Chem. Geselsch. XIII. 2121.

3) Mon acide dont j'avais préparé une quantité assez grande bouillait à 141° (barom. 756 mm. à 0° thermomètre plongé dans la vapeur). Le poids spécifique à 15° était de 1.001, le point de fusion de —23°. Quant à ce dernier nombre il faut remarquer que M.M. PETTERSON et HEDELIUS ont trouvé —23° à —24°. (Voir dans les „Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis de 1879" le mémoire de O. PETTERSON. „Experi-

mure de propionyle au moyen du tribromure de phosphore que j'y fis couler goutte à goutte. Aucune réaction ne se manifesta d'abord, le liquide restait clair, une augmentation

---

mentelle Methoden und Untersuchungen in der physikalischen Chemie," p. 32). Il semble que cette observation n'ait pas été notée dans les traités de chimie ou dans les „Jahresberichte". M. SCHUTZENBERGER cependant dans son „Traité de chimie générale," Tome III, p. 222, donne le nombre de —21°. La détermination de la densité de vapeur de cet acide à différentes températures présente quelque intérêt. L'on sait que M. CAHOURS a démontré par une série de déterminations exactes des densités de vapeur à différentes températures que pour les acides formique, acétique, butyrique et valérique cette densité n'était constante qu'à 120° environ au delà de leur point d'ébullition. (V. le Traité de chimie génér. élém. de M. CAHOURS, 2e édit. tome III, p. 36). A l'époque où ce savant a publié ses recherches on ne connaissait pas encore suffisamment l'acide propionique. On pouvait supposer que cet acide se comporterait de la même façon que ses homologues. L'expérience a confirmé cette supposition. Quoique j'aie fait la plupart des mes déterminations selon la méthode de M.M. V. et C. MEIJER, de sorte que je n'aie pas acquis le même degré d'exactitude que M. CAHOURS (qui s'est servi de la méthode de DUMAS), les nombres observés montrent cependant, d'une manière assez évidente, que la vapeur de l'acide propionique présente la même particularité que ses homologues.

La densité théorique, correspondante à la formule $C_3H_6O_2$ est de 2.56. Or j'ai trouvé:

I. Dans un appareil de GAY-LUSSAC-HOFMANN:

a. dans la vapeur de l'eau . . . . . 4.9.

b. „ „ „ „ l'alcool amylique (137°) 3.2.

II. Suivant la méthode de V. et C. MEIJER:

a. dans la vapeur de la térébenthine: (159°)

I.	II.	III.	IV.
3.34	3.35	3.23	3.2

b. dans la vapeur de l'aniline: (182°)

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
3.05	3	3.07	3.03	3.07	3.02

c. dans la vapeur de la nitrobenzine: (205°)

I.	II.	III.	IV.	V.
2.77	2.85	2.84	2.8	2.8

d. dans la vapeur de la paranitrotoluène: (234°)

I.	II.	III.
2.7	2.69	2.7

Il semble que la présence du petit morceau de laine de verre dans la partie inférieure de l'appareil exerce une influence condensatrice sur les

de la température n'eut pas lieu, de sorte qu'on ne fût pas obligé de refroidir le ballon. Après quelques temps cependant, tout en secouant continuellement, des gouttelettes commencèrent à se rassembler au fond du ballon; en même temps on voyait très-bien que le liquide devenait de plus en plus réfringent. Après distillation j'ai fractionné et bientôt j'ai obtenu un produit bouillant constamment de 103°.5 à 104° (Barom. 759 mm. (0°), le thermomètre plongé dans la vapeur). Le poids spécifique est de 1.52 à 9°.5.

Analysé il donna les nombres suivants:

	Calculé pour $C_3 H_6 O Br$.	Trouvé.	
Br.	58.39	58.2	58.38

M. Sestini [1]) qui le premier a préparé ce bromure, indique comme point d'ébullition 96 à 98°. Cependant ce chimiste n'a operé qu'avec des quantités assez petites, et du reste pas tout à fait pures, tandis que dans ma détermination 80 à 100 gr. du bromure passèrent constamment à la température de 103°.5 à 104°. De plus ce dernier nombre est d'accord à peu de chose près avec ceux des autres bromures homologues, ainsi que la liste suivante le fait ressortir.

---

vapeurs du moins si l'on opère à des températures basses p. e. dans la vapeur de la térébenthine. Ainsi j'ai trouvé en employant un appareil sans laine de verre dans sa partie inférieure et en chauffant par les vapeurs de la térébenthine:

I.	II.	III.
3.1	3.04	3.12

Cette différence dans les nombres disparaît avec l'augmentation de la température. L'on sait qu'on a constaté aussi que la présence de la laine de verre ou de l'amianthe peut occasionner une décomposition des vapeurs de quelques substances. Il faut donc employer de préférence de petits tubes ouverts en verre très-mince, dans ce cas l'on n'a plus besoin d'une couche protectrice de laine de verre ou d'amianthe, car on n'a plus à craindre que l'appareil éclate.

Il résulte de ces observations que la densité de vapeur de l'acide propionique n'a pas encore atteint sa valeur théorique à une température située presque à 100° au dessus de son point d'ébullition.

1) Bull. Soc. Soc. Chim. 1869. XI. 468.

	Points d'ébullition des Acides.	Bromures.	Différences.	Diff. d. brom. entre eux.
acide acétique	118°	81°	37°	22°.5 à 23°
„ propionique	141°	103°.5 à 104°	37° à 37°.5	24°.5 à 24°
„ butyr. norm.	163°	128°	35°	

Ensuite j'ai passé à la préparation du cyanure de propionyle. D'abord j'ai opéré de la façon indiquée par M.M. Claisen et Moritz c'est à dire en chauffant en tube scellé à une température de 100° un mélange du bromure et du cyanure d'argent. (M.M. Claisen et Moritz ont employé le chlorure de propionyle). Cependant comme j'observais que, déjà à la température ordinaire, une réaction assez vive avait lieu, j'ai additionné un solution éthérique du bromure de la quantité moléculaire du cyanure d'argent en petites portions. En refroidissant le ballon on peut éviter que l'éther n'entre en ébullition. La réaction terminée l'on filtre; après quelque temps de beaux cristaux se déposent dans la solution éthérique. Recristallisés de l'alcool on les obtient bientôt parfaitement purs. Le nouveau corps fond à 59°. Il est très soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone et la ligroïne, peu soluble dans l'eau; il cristallise en prismes longs, probablement clinorhombiques. Les mesures goniométriques n'ont pas donné de résultats suffisamment concordants. Les cristaux sont négatifs. Les résultats de l'analyse concordent avec la composition du cyanure de propionyle $C_3H_5O.\,C.\,Az$.

	Calculé.	Trouvé. I.	II.	III.	IV.
C	57.82	57.5	57.4		
H	6.02	6.1	6.1		
Az	16.86			16.9	17

Comme j'observais que ce corps entre en ébullition à une température d'environ 200° à 210° j'en ai determiné la densité de vapeur dans un appareil de Gay-Lussac-Hofmann en chauffant par les vapeurs de crésol.

J'ai trouvé 5.43 et 5.8. Calculé pour $(CH_3CH_2COCAz)_2$ 5.74. Il résulte de ces déterminations que le corps est un di-propionylcyanure.

M.M. Claisen et Moritz ont signalé aussi, comme produit accessoire de la préparation du cyanure de propionyle un di-propionylcyanure (nommé par eux: dipropionyl dicyanure). Ce corps cependant est liquide. Toutefois il est possible qu'il soit identique au mien, mais resté en surfusion, les points d'ébullition étant à peu près les mêmes. Cependant cette supposition me semble peu probable vu la facilité avec laquelle il cristallise. D'ailleurs quant à la grandeur moléculaire du corps liquide il y a contradiction entre M.M. Claisen et Moritz d'une part et M. Moritz de l'autre. Tandis que ceux-là déclarent [1]) que leur corps est le dipropionyldicyanure d'après la détermination de la densité de vapeur, celui-ci dans un mémoire plus étendu et qui parut plus tard [2]) indique que cette détermination n'a pas été faite et que c'est seulement l'analogie de ce corps avec le diacétyldicyanure de Hübner, c'est à dire la presque identité des deux points d'ébullition, qui lui a fait adopter la formule double. S'il en est ainsi il me semble qu'il ne soit pas prouvé que le corps liquide de M.M. Claisen et Moritz est un di-propionylcyanure. D'ailleurs il faut plutôt considérer le corps de Hübner comme analogue au mien, tous les deux étant solides (le corps de Hübner fond à 69°). Toutefois il est remarquable qu'en partant du chlorure de propionyle l'on obtienne (outre des produits accessoires) le cyanure de propionyle, tandis que le bromure ne fait naître que le polymère seul.

---

1) l. c.

2) Beiträge zur Kenntniss der Fettsäurecyanide. Thèse de doctorat. Göttingen. 1881. p. 18.

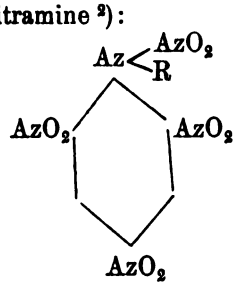
Laboratoire de chimie organique de l'université.

Leide.

Sur les nitramines dérivant des dialkyltoluidines isomères.

PAR P. VAN ROMBURGH.

Après mes recherches sur l'action de l'acide azotique sur les dialkylanilines et sur les alkylamides de l'acide benzinesulfonique [1]) j'ai examiné comme s'y rattachant la même réaction avec les dialkyltoluidines. Les dialkylanilines m'ont donné comme produit final de l'action de l'acide azotique des dérivés nitrés auxquels j'ai attribué la formule d'une trinitrophénylalkylnitramine [2]):



---

1) Ce Recueil T. II. p. 31 et 103, T. III. p. 7.

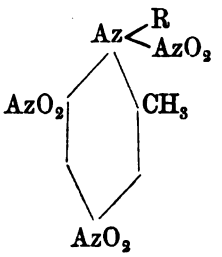
2) M. GRIESS, en traitant les acides uramidonitrobenzoïques avec l'acide azotique fumant a obtenu, il y a plusieurs ans (Berl. Ber. T. II. p. 434) des dérivés dinitrés dont la constitution n'était pas connue. Par la lecture des mémoires de M. STÄDEL, sur les nitrocrésols, mon attention a été fixée sur une petite note insérée dans les Berl. Ber. T. XV. p. 1881, dans laquelle M. GRIESS annonçait qu'il inclinait à exprimer leur constitution par la formule suivante: $C_6H_3 \begin{matrix} COOH \\ AzO_2 \\ (Az.AzO).CO\ AzH_2 \end{matrix}$. Dans une communication récente M. GRIESS les considère constitués selon la formule indiquée ci-dessus. Berl. Ber. XVIII. p. 2185.

En les faisant bouillir avec une solution de carbonate de sodium on obtient de l'acide picrique, une amine primaire et de l'acide azotique.

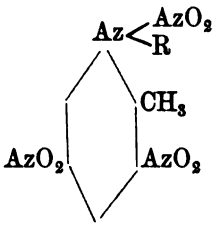
Or il semblait que le groupe amido influencé par des groupes nitro, occupant par rapport à lui les places ortho et para se laissait facilement remplacer par d'autres groupes, fait démontré d'ailleurs pour beaucoup d'autres dérivés nitrés. Il m'a paru d'un certain intérêt d'examiner l'influence d'autres groupes, qui substituent différents atomes d'hydrogène dans le noyau benzénique des alkylanilines, sur la formation et les propriétés des nitramines aromatiques.

J'ai choisi d'abord les dialkyltoluidines isomères.

Chez les dialkyl*ortho*toluidines on peut, si la réaction se passe comme chez les alkylanilines, prévoir la formation d'un dérivé ne contenant que deux groupes AzO_2 dans le noyau benzénique car une des places où ce groupe pourrait se mettre est déjà occupée par CH_3. Le produit final de l'action de l'acide azotique aura donc la formule suivante.

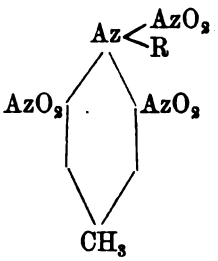


Les groupes nitro se trouvant par rapport au groupe amido aux places ortho et para, il sera très probable que sous l'influence des alcalis on obtienne le dinitro-orthocrésol C_6H_2, $\overset{4}{Az}O_2$, $\overset{6}{Az}O_2$, $\overset{2}{C}H_3$, $\overset{1}{O}H$, une amine primaire et de l'acide azotique. Dans ce cas le groupe amido aurait eu une plus grande influence que le groupe CH_3 sur la place que vont prendre les groupes nitro, car en traitant le toluène avec l'acide azotique on obtient principalement les para- et orthonitrotoluènes. Si au contraire le groupe méthyle aurait influencé sur la place des groupes nitro il se serait formé:



ou bien un produit contenant plus de deux groupes nitro dans le noyau benzénique. L'expérience a fait voir que la première supposition est juste.

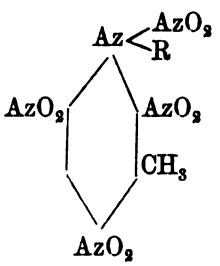
Les dialkyl*para*toluidines, en les traitant avec l'acide azotique fumant, peuvent donner naissance à un produit contenant deux groupes AzO_2 dans le noyau benzénique, très probablement:



Comme dans ce corps la place para par rapport au groupe amido est occupée par CH_3 et les deux groupes se trouvant à la place ortho il se dédoublera sous l'influence d'une lessive bouillante de potasse (ainsi qu'il est démontré par M. Wagner [1]) pour une dinitrotoluidine $C_6H_2Az\overset{1}{H}_2.\ \overset{4}{C}H_3Az\overset{2}{O}_2Az\overset{6}{O}_2$) en donnant le dinitroparacrésol ordinaire (pt de fusion 83°).

Une dialkyl*méta*toluidine en la traitant avec l'acide azotique peut former un produit contenant trois groupes nitro dans le noyan benzénique parce que dans ce corps toutes les places occupées dans le cas de l'aniline par des groupes nitro, sont vacantes.

La formule du produit formé sera donc:



et probablement le groupe amido substitué sera remplacé par l'hydroxyle en donnant naissance au trinitrométacrésol lorsqu'on fait bouillir ce corps avec une solution de carbonate de sodium. En le traitant avec une solution d'ammoniaque dans l'alcool on obtiendra peut-être la trinitrométatoluidine.

---

1) Berl. Ber. T. VII. p. 536.

Dans le cas de la métatoluidine les groupes nitro occupent les places déterminées à la fois par l'influence du groupe CH_3 et du groupe AzR_2.

Les résultats obtenus dans les expériences que je vais décrire ont confirmé presque toutes les prévisions que j'avais faites. Ces résultats démontrent encore qu'un groupe CH_3 occupant la place méta par rapport au groupe amido n'a pas d'influence sur l'entrée des groupes nitro, règle déjà observée par plusieurs chimistes [1]). La présence du groupe CH_3 aux places ortho ou para au contraire ne permet que la formation d'un produit contenant deux groupes nitro dans le noyau benzénique, du moins dans les circonstances dans lesquelles j'ai opéré.

CHAPITRE I.

DÉRIVÉS DE L'ORTHOTOLUIDINE.

1. *Dinitro-orthocrésylméthylnitramine.*

Action de l'acide azotique fumant sur la diméthylorthotoluidine. J'ai préparé la diméthyl orthotoluidine de deux manières; d'abord: selon la méthode de M. Städel [2]), en chauffant le bromhydrate de l'orthotoluidine avec de l'alcool méthylique, dans un matras de Würtz à 150°; et puis selon le précepte de M. Nölting [3]) en chauffant un mélange d'orthotoluidine, d'acide chlorhydrique et d'alcool méthylique de 200°—220° pendant 48 heures. Il m'a paru que la méthode de M. Nölting donne un produit

---

1) Körner, Jahresbericht f. Chemie. 1875. p. 362.
Hübner, Berl. Ber. T. VIII. p. 873.
Langer. Ann. d. Chem. **215** p. 104.
2) Berl. Ber. T. XVI. p. 29.
3) Berl. Ber. T. XI. p. 2279.

plus pur. J'ai trouvé le point d'ébullition à 186°, (le thermomètre plongé dans les vapeurs, pression barométrique 765 m.m.).

En introduisant la diméthylorthotoluidine pure dans l'acide azotique fumant (P. S. 1.48 ou 1.5) il n'y a pas de réaction violente à froid et l'acide ne se colore que peu.

Quand on chauffe la solution il se manifeste une réaction violente et il se dégage des vapeurs rouges. On fait bouillir le liquide jusqu'à ce que la couleur soit devenue jaune-clair et après le refroidissement on le verse dans l'eau qui en précipite un corps huileux qui bientôt se prend en masse solide dont le poids augmente 1.5 fois sur celui du produit employé. En cristallisant le produit obtenu dans l'alcool on obtient des cristaux d'une couleur jaune-pâle.

Le point de fusion est de 119 à 120°.

L'analyse m'a fourni les résultats suivants:

0.275 gr. donnèrent 0.086 gr. H_2O et 0.3761 gr. CO_2.
0.2084 „ „ 39.9 cc. d'Az. à 18°.5 et 758.3 mm. (corr.)

Donc:

Trouvé.	Calculé pour $C_6H_3.CH_3.(AzO_2)_2Az(AzO_2.CH_3.)$	
37.3	C	37.5
3.4	H	3.12
22.05	Az.	21.87.

La dinitro-orthocrésylméthylnitramine se dissout très-facilement dans la benzine, dans l'acétone, dans l'acétate d'éthyle et dans les acides azotique et acétique d'où elle se cristallise en cristaux compactes. Assez soluble dans le chloroforme et dans l'alcool bouillant, elle ne se dissout que peu dans l'éther, dans l'alcool froid, dans le sulfure de carbone, dans l'acide chlorhydrique et dans l'essence de pétrole bouillants. L'acide sulfurique la dissout à 100° en se colorant d'une teinte rougeâtre et en dégageant SO_2.

1) En employant un produit qui n'est pas tout à fait pur il y a quelque fois inflammation avec l'acide azotique du P.S. 1.5. On peut l'empêcher en dissolvant la diméthyl-o-toluidine dans 1 ou 2 vol. d'acide sulfurique ou en employant un acide de 1.48 P.S.

Une solution bouillante de carbonate de sodium ou d'ammoniaque dans l'alcool ne l'attaque pas.

Action de la potasse caustique. En faisant bouillir le produit nitré avec une solution de potasse caustique contenant 15 % de KOH le tout a été dissous après une heure d'ébullition et la liqueur est colorée en brun-foncé. Le liquide distillé sent l'amine. En acidulant la liqueur brune il se dégage quelques vapeurs rouges et de l'acide cyanhydrique et on obtient une masse résineuse d'où l'on peut retirer une petite quantité d'un produit jaune en la traitant par des vapeurs d'eau. Dans une autre expérience j'ai diminué la concentration de la lessive de potasse et j'ai effectué la décomposition avec une lessive contenant 5 % de KOH. Après une heure d'ébullition le produit nitré n'avait pas encore tout à fait disparu mais la liqueur déposa par le refroidissement des cristaux d'un sel de potassium. Recristallisés dans l'eau ils ne donnaient que des croûtes cristallines. La solution aqueuse décomposée par l'acide chlorhydrique fournit un précipité d'une teinte jaune clair, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Par le refroidissement de ces solutions on obtient des cristaux fondant à 86°.

Les eaux-mères, en les acidulant avec de l'acide sulfurique et en les traitant après avec des vapeurs d'eau, fournissent encore le même produit, qui semble être identique à un dinitrocrésol découvert par M. Piccardt [1]) et examiné par M. M. Nevile et Winther [2]), par M. Städel [3]) et par M. Nölting [4]).

J'en ai préparé deux sels: le sel de barium cristallisant sous deux formes, en aiguilles jaune-rouge et jaunes, et le sel de potassium. Ce dernier que M. Städel n'avait obtenu que sous la forme de mamelons se présenta d'abord en

1) Berl. Ber. T. VIII. p. 685.
2) Berl. Ber. T. XIII. p. 1946.
3) Berl. Ber. T. XIV. p. 899; Ann. d. Chemie **217**, p. 158.
4) Berl. Ber. T. XIV. p. 987, T. XV. p. 1860.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

aiguilles colorées en jaune [1]), qui peu a peu se colorent en orange. Ces dernières ne contiennent pas d'eau.

Le dosage du potassium dans ce sel m'a donné le résultat suivant:

0.1522 gr. ont fourni 0.0552 K_2SO_4.

Donc:

Trouvé:		Calculé pour $C_6H_2(AzO_2)_2CH_3.OK$:
16.36	K	16.56.

Pour mettre hors de doute le fait que le dinitro-ortho crésol obtenu est identique à celui décrit par les auteurs cités, je l'ai transformé en son sel d'argent que je traitai par l'iodure d'éthyle. J'ai obtenu de cette manière un éther fondant à 51°. Le point de fusion ne changea pas par une recristallisation dans l'essence de pétrole qui le dépose sous forme de jolis cristaux presque incolores. Pour le point de fusion de l'éther éthylique du dinitro-orthocrésol M. Städel (loc cit) a trouvé 51°, M. Nölting 46°. En chauffant l'éther à 130° avec une solution d'ammoniaque dans l'alcool, j'ai obtenu un produit jaune insoluble dans l'alcool. Recristallisé dans l'acétate d'éthyle il fournit de petits cristaux doués d'un grand éclat, dont le point de fusion était de 209°—210° (non corr.). C'est donc évidemment la dinitro-orthotoluidine que M. Städel [2]) a obtenu de la même manière et pour laquelle il a trouvé le point de fusion de 209°.

Il suit de ces expériences que le dinitrocrésol est identique à celui qui possède la formule:

$$C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{2}{O}H.\ Az\overset{3}{O}_2.\ Az\overset{5}{O}_2.$$

Les vapeurs alcalines obtenues par la décomposition avec la potasse sont neutralisées par l'acide chlorhydrique et la

1) Un dosage de l'eau de cristallisation dans les cristaux pressés entre des papiers doubles m'a donné 16.98 %. Théorie pour 3 mol 18.5, pour 2½ mol. 16.03. M. Piccardt (Berl. Ber. VIII p. 686) a obtenu un sel contenant 1 mol. H_2O.

2) Ann. der Chemie **217**. p. 185.

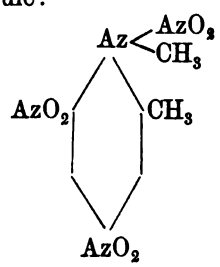
liqueur obtenue est évaporée à siccité. La masse sèche est traitée par le chloroforme qui cependant n'en extrait rien. L'absence du chlorhydrate de diméthylamine est donc complètement prouvée, parce que selon les expériences de M. Behrend [1]) le chloroforme le dissout très facilement. Selon des expériences que j'ai effectuées le chlorhydrate de monométhylamine pur est complètement insoluble dans le chloroforme.

En distillant le sel obtenu avec la potasse caustique et en recueillant les vapeurs dans l'alcool, je pus constater la présence de monométhylamine par la réaction avec la benzine dinitrobromée α qui me fournit la dinitrométhylaniline α fondant à 178°.

Avec le chlorure de picryle on obtient la trinitrométhylaniline.

La solution alcoolique contenait encore de l'ammoniaque.

Il résulte des expériences décrites qu'il faut attribuer au produit final de l'action de l'acide azotique sur la diméthylorthotoluidine la formule:



C'est donc une dinitro-orthocrésylméthylnitramine.

Réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique. Lorsqu'on chauffe un peu la dinitro-orthocrésylnitramine avec l'étain et l'acide chlorhydrique il se manifeste une vive réaction, les cristaux se colorent passagèrement en rouge et on obtient enfin une liqueur incolore. D'abord j'ai éliminé l'étain par l'hydrogène sulfuré et en concentrant

1) Ann. d. Chemie 222 p. 119.

à 100° le liquide, qui se trouvait dans une cornue, à l'aide d'un courant de ce même gaz à la trompe, j'obtins une solution concentrée d'un chlorhydrate qui cependant est colorée en rose. Placée dans un exsiccateur en présence de la potasse solide on obtient des cristaux qui sont très solubles dans l'eau. La solution prend une teinte rouge-vin par l'influence prolongée de l'air. Avec une solution de chlorure ferrique on obtient immédiatement un liquide coloré magnifiquement en rouge.

Dans une autre expérience j'ai éliminé l'étain et l'acide chlorhydrique avec une solution concentrée de potasse caustique et puis j'ai épuisé le liquide par l'éther. Après avoir chassé l'éther j'ai obtenu un résidu brunâtre qui se solidifiait. Le corps obtenu constitue la base formée qui semble être volatile sans décomposition. Elle est très-facilement altérée par l'oxygène et comme je n'en avais qu'une petite quantité je n'ai pas réussi pour le moment à la purifier complètement. En la dissolvant dans l'acide chlorhydrique je l'ai transformée dans son chlorhydrate qui se dépose, quand on mêle le liquide avec de l'alcool sous la forme de petits cristaux transparents que je lavais à l'éther. Placés en présence de l'acide sulfurique le poids des cristaux exempts d'éther ne diminue pas.

L'analyse de ce produit (qui cependant n'était pas encore complètement incolore) a fourni le résultat suivant:

0.2534 gr. donnèrent 0.166 gr. H_2O et 0.3646 gr. CO_2.
0.2094 „ „ 32.2 cc. d'Az. à 15° Press. bar. 743.5 mm. à 9
0.213 „ „ 32.8 „ „ „ 13.5° „ „ 742.5 „ „ 10
0.2906 „ „ 0.3410 gr. AgCl.

D'où l'on déduit:

	I.	II.	III.	IV.
H	7.27			
C	39.25			
Az		17.59	17.60	
Cl				29.02

Ces nombres s'accordent avec la formule d'un chlorhydrate d'un méthyltriamidotoluène contenant deux molécules d'acide chlorhydrique et une molécule d'eau. Ce corps:

$C_6H_2CH_3.(AzH_2)_2.AzHCH_3.2HCl + H_2O$ exige

H	7.02
C	39.67
Az	17.35
Cl	29.34.

Pour doser l'eau j'ai chauffé le corps dans un courant d'acide carbonique sec à 100°. Dans ces circonstances il perd avec l'eau des traces d'acide chlorhydrique et pour cela j'ai dirigé sur le produit un courant de gaz chlorhydrique sec:

0,5842 perdirent 0,0452 gr.

Théorie pour 1 mol H_2O.	Trouvé.
7.44	7.74

Un produit presque incolore, provenant d'une autre expérience, chauffé à 100° dans un courant de gaz chlorhydrique sec a fourni le résultat suivant:

0.437 gr. ont perdu 0,0318 gr.

Théorie.	Trouvé.
7.44	7.28

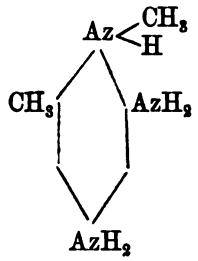
Un dosage d'azote du produit sec a donné le résultat suivant:

0.2084 gr. donnèrent 33.2 c.c. d'Az à 13°, sous une pression de 761 mm. à 13°.

Donc trouvé: 18.82 $^0/_0$. d'Az.

Théorie pour $C_6H_2CH_3(AzH_2)_2(AzHCH_3)2HCl$. 18.75$^0/_0$ d'Az.

La réduction de la dinitrocrésylméthylnitramine n'a donc pas donné naissance à une hydrazine mais elle a été accompagnée de la formation d'ammoniaque. Le sel obtenu est le chlorhydrate d'une base possédant la formule:



Je pus constater la formation de l'ammoniaque en distillant le liquide que j'avais épuisé par l'éther et en recueillant les vapeurs dans l'acide chlorhydrique. La solution obtenue, évaporée à siccité a donné un sel blanc qui est décomposé par la potasse caustique. Les vapeurs alcalines recueillies dans l'alcool se composent principalement d'ammoniaque. Cependant elles contiennent une petite quantité de méthylamine, due probablement à l'action énergique de l'agent réducteur sur la base formée.

2. *Dinitro-orthocrésyléthylnitramine.*

Action de l'acide azotique fumant sur la diéthylorthotoluidine.

En chauffant l'orthotoluidine au bain-marie avec un excès de bromure d'éthyle on obtient un mélange des produits mono- et diéthylés que j'ai traité encore une fois de la même manière. Pour le purifier complètement je l'ai chauffé avec l'anhydride acétique. J'ai préparé encore la diéthylorthotoluidine selon la méthode de M. Städel [1]) en chauffant le bromhydrate d'orthotoluidine avec l'alcool éthylique et j'ai purifié le produit de cette réaction avec l'anhydride acétique. On l'obtient aussi en chauffant de 200—210°, pendant 48 heures un mélange de 1.5 d'orthotoluidine, de 1.5 p. d'acide chlorhydrique et de 2 p. d'alcool éthylique. Le produit obtenu est traité de la même manière que dans les autres cas. Pour le point d'ébullition j'ai trouvé 210° (thermo-

1) Berl. Ber. T. XVI, p. 29.

mètre plongé dans les vapeurs. Press. barométrique 768 mm.). M. Städel qui l'a préparé le premier donne 208°.

En introduisant la diéthylorthotoluidine dans l'acide azotique fumant elle se dissout sans que l'acide se colore. En chauffant la solution il se manifeste une réaction violente et il se dégage des vapeurs rouges. Pour terminer la réaction on fait bouillir le liquide pendant quelque temps. Versé dans l'eau il dépose un produit huileux qui lavé à l'eau et dissous dans l'alcool fournit quelquefois des cristaux mais le plus souvent une huile jaune. Recristallisés dans l'alcool ces cristaux sont colorés en jaune-pâle; le point de fusion est de 71°—72°. Quand on traite à chaud le produit brut avec une solution alcoolique d'ammoniaque il se colore en brun rouge et après le refroidissement on obtient des cristaux jaunes fondant à la même température après quelques recristallisations.

Le rendement est très-faible, il semble qu'une grande partie de la substance soit oxydée, la liqueur acide a une odeur qui rappelle celle des acides de la série grasse.

L'analyse élémentaire m'a donné les résultats suivants:

0.2746 gr. ont fourni 0.0959 gr. H_2O et 0.4053 gr. CO_2.
0.2124 donnèrent 39 c.c. d'azote à 19°. Press. bar. 756 m.m. à 19°.

Donc:

Trouvé.	Calculé pour. $C_6H_2CH_3.(AzO_2)_2\,AzC_2H_5AzO_2$.
40.24	40.00
3.87	3.7
20.99	20.74

La dinitro-orthocrésyléthylnitramine se dissout dans les mêmes dissolvants que le produit méthylé. Sa solubilité dans l'éther et l'essence de pétrole semble être plus grande. L'essence de pétrole la dépose par le refroisdissement sous forme de petites feuilles blanches.

En la faisant bouillir avec une lessive de potasse il se dégage des vapeurs alcalines et la liqueur se colore en brun foncé.

Je n'ai pas examiné l'action de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Le produit obtenu a la constitution d'une dinitro-orthocrésyléthylnitramine: $C_6H_2CH_3(AzO_2)_2Az.\ C_2H_5.\ AzO_2$ et sa formule de structure sera analogue à celle du produit méthylé.

CHAPITRE II.

DÉRIVÉS DE LA PARATOLUIDINE.

1. *Dinitroparacrésylméthylnitramine.*

Action de l'acide azotique sur la diméthylparatoluidine. J'ai préparé ce produit selon le précepte de M. Nölting [1]) en chauffant la paratoluidine avec l'acide chlorhydrique et l'alcool méthylique dans des tubes scellés de 200° à 220° pendant 48 heures, et suivant la méthode de M. Städel [2]) par l'action du même alcool sur le bromhydrate de paratoluidine à 150°. Le point d'ébullition de la diméthylparatoluidine était à 210°, (therm. plongé dans les vapeurs) Bar. 763 mm. En l'introduisant dans l'acide azotique fumant (P. S. 1.48) il faut refroidir à l'eau froide et prendre soin d'agiter le liquide qui se colore en rouge. Après quelques minutes de repos, ou en chauffant un peu, il se manifeste une réaction violente et il se dégage des vapeurs rouges. Pour terminer la réaction on fait bouillir la liqueur qui prend une teinte jaune.

Après le refroidissement elle dépose des cristaux d'un jaune pâle [3]). En dissolvant la diméthylparatoluidine dans l'acide

---

1) Berl. Ber. T. XVI. p. 29.

2) Berl. Ber. T. XI. p. 2281.

3) Cette solution dépose souvent de beaux cristaux transparents d'une longueur de plus de 2 c.m.

sulfurique concentré (2 vol.) on peut introduire cette solution dans l'acide azotique (10 vol.), sans crainte que la réaction ne commence avant que tout soit introduit. Après l'ébullition on obtient le même produit final. Le rendement du produit nitré monte à 150 % du produit employé.

Recristallisés dans l'alcool bouillant les cristaux obtenus presque blancs fondent de 138°—139°.

L'analyse a donné le résultat suivant:

0.2715 gr. donnèrent 0.0804 gr. H_2O et 0.3729 gr. CO_2,
0.2434 „ „ 45.8 c.c. d'Az à 19° sous une pression de 767.4 m.m. (corr.)

Donc:

Trouvé.	Théorie pour $C_6H_2\ CH_3.\ (AzO_2)_2\ Az.\ (AzO_2.\ CH_3.)$	
3.29	H	3.12
37.45	C	37.5
21.6	Az	21.87

La dinitroparacrésylméthylnitramine se dissout facilement dans la benzine, dans l'acétone, dans l'acétate d'éthyle et dans l'acide acétique. L'alcool froid et l'éther, n'en dissolvent que peu et elle est presque insoluble dans le sulfure de carbone et dans l'essence de pétrole. Très soluble dans l'acide azotique chaud, l'acide chlorhydrique bouillant n'en dissout que des traces tandis que la solution dans l'acide sulfurique se colore en une teinte rougeâtre.

Action de la soude caustique. Lorsqu'on fait bouillir la dinitroparacrésylméthylnitramine avec une solution faible de soude il se dégage des vapeurs alcalines et la liqueur se colore en brun-rouge. En employant 14 gr. du produit nitré et 200 c.c. d'une lessive contenant 4 % de soude, trois heures d'ébullition suffisent pour faire disparaître presque complètement le corps nitré. Le résidu avait le même point de fusion. La liqueur brune dépose par le refroidissement des aiguilles rouges d'un sel de sodium qu'on en sépare.

Le dosage du sodium dans le sel recristallisé a donné le résultat suivant:

0.1316 gr. ont donné 0.0434 gr. Na_2SO_4. Donc:

Trouvé.	Théorie pour $C_6H_2CH_3.(AzO_2)_2.ONa$
10.74	10.45

En décomposant ce sel avec l'acide chlorhydrique on obtient un précipité jaune, qui recristallisé fond de 82° à 83°.

Le dinitrocrésol obtenu semble donc être identique au dinitroparacrésol ordinaire [1]) auquel il faut attribuer selon M. STÄDEL [2]) la formule:

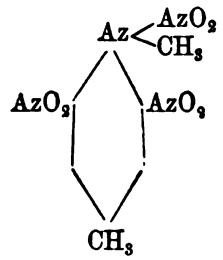
$$C_6H_2\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{Az}O_2,\overset{5}{Az}O_2,\overset{4}{O}H.$$

Je l'ai transformé en son éther éthylique en traitant le sel d'argent avec l'iodure d'éthyle. Après quelques cristallisations dans l'alcool et dans l'essence de pétrole j'ai obtenu des aiguilles presque incolores fondant à 73°. (M. STÄDEL indique 75°, M. NÖLTING 73°).

En chauffant à 120° cet éther avec une solution d'ammoniaque dans l'alcool on obtient des cristaux moins solubles dans l'alcool, fondant à 168°. C'est le point de fusion d'une dinitrotoluidine. Le produit obtenu est oxydé avec un mélange de $K_2Cr_2O_7$ et d'acide sulfurique en donnant naissance à un corps jaune soluble dans l'ammoniaque. L'acide chlorhydrique le précipite de cette solution. Le point de fusion était à 255° (non corr.) C'est donc l'acide chrysanisique. Comme M. STÄDEL a obtenu le même résultat [3]), il me semble qu'il n'y a plus de doute que la formule indiquée plus haut pour le dinitroparacrésol obtenu soit juste. Les vapeurs alcalines obtenues par la décomposition du produit nitré sont traitées comme dans le cas de la dinitro-o.crésylméthylnitramine. En décomposant le chlorhydrate avec la potasse j'obtins de la méthylamine mêlee à de l'ammoniaque. La présence de la méthylamine fut constatée par la réaction avec la benzine dinitrobromée α, qui fournit un produit fon-

1) Voir NÖLTING u. VON SALIS. Berl. Ber. XV p. 1859.
2) Ann. d. Chemie **217** p. 188 et p. 196.
3) Ann. d. Chemie **217** p. 187.

dant à 178°. D'après les expériences décrites on peut conclure que le produit final de l'action de l'acide azotique sur la diméthylparatoluidine a la formule de structure:



C'est donc une dinitroparacrésylméthylnitramine.

Réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique. En traitant le produit nitré avec l'étain et l'acide chlorhydrique il se manifeste une réaction violente et l'on obtient un liquide presque incolore. Un excès d'acide chlorhydrique en précipite un sel blanc probablement un sel double de chlorure stanneux avec le chlorhydrate de la base formée.

En traitant le liquide avec un excès de potasse caustique et en épuisant par l'éther on obtient par l'évaporation de l'éther une huile incolore qui se combine à l'acide chlorhydrique en donnant un produit cristallisé. On obtient ce sel avec une plus grande facilité en versant un peu d'acide chlorhydrique à la solution éthérique. Il se dépose ordinairement un produit blanc, qui quelquefois a une légère coloration. En recristallisant dans l'alcool contenant de l'acide chlorhydrique on obtient de belles aiguilles soyeuses incolores.

L'analyse du sel séché en présence de l'acide sulfurique a donné le résultat suivant:

0.2376 gr. donnèrent 0.1516 gr. H_2O et 0.3710 gr. CO_2.
0.2164 „ „ 34.2 c.c. d'Az à 11° sous une pression de 762.5 à 11°.
0.2640 „ „ 0,3348 gr. AgCl.

Donc:

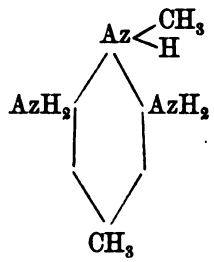
Trouvé:

C	42.59
H	7.09
Az	18.8
Cl	31.36.

Ces nombres sont d'accord avec la formule $C_8H_{13}Az_3.2HCl$ qui exige:

C	42.85
H	6.70
Az	18.75
Cl	31.7.

Le corps obtenu est donc le chlorhydrate d'un méthyltriamidotoluène ayant pour formule:



En décomposant une solution aqueuse du chlorhydrate avec la potasse caustique on obtient un corps huileux qui surnage. L'éther l'enlève et le dépose par l'évaporation spontanée sous la forme d'un liquide incolore qui bientôt se prend en masse cristalline et qui constitue la base libre. Le point de fusion était à 92°. (Cet échantillon était un peu coloré).

Dans ce cas encore la réduction du produit nitré est accompagnée de la formation d'ammoniaque et l'on n'obtient pas de hydrazine.

2. *Dinitroparacrésyléthylnitramine.*

Action de l'acide azotique sur la diéthylparatoluidine. Cette réaction a été examinée par M. Riggs[1]) il y a un an. En traitant la diéthylpara-

1) Inaugural Dissertation. Göttingen 1883.

toluidine avec l'acide azotique M. Riggs a obtenu comme produit final un corps nitré fondant de 116°—117°, auquel il attribue la formule $C_9H_8Az_4O_6$. Il n'a pas réussi à déterminer la constitution de ce corps. Quoique les résultats de l'analyse s'accordassent assez bien avec la formule d'une trinitromonoéthyltoluidine l'auteur ne peut pas y admettre la présence d'un groupe éthyle. Il a obtenu le même produit en traitant avec l'acide azotique un corps auquel il donne la formule d'une dinitroparatoluidine. Je démontrerai plus loin que le produit final renferme en vérité un groupe éthyle et il me semble plutôt qu'il faut donner à la dinitro.p.toluidine de M. Riggs la formule d'une dinitro-crésyléthylnitrosamine (ou peut être d'une nitronitrosocrésyléthylnitramine). Comme M. Riggs a obtenu cette dinitrotoluidine en traitant à chaud la diéthyltoluidine avec l'acide azotique (P. S. 1.43) ma supposition n'a rien d'invraisemblable, les vapeurs nitreuses qui se forment pouvant donner naissance à un produit contenant le groupe nitroso [1]).

J'ai préparé la diéthyltoluidine selon M. Riggs en traitant la paratoluidine avec un excês de bromure d'éthyle. On l'obtient encore en chauffant la paratoluidine (1.5 p.) avec l'acide chlorhydrique (1.5 p.) et l'alcool de 200°—210° pendant 48 heures. Le point d'ébullition était à 229.5° press. barom. 770 mm.

En l'introduisant par petites portions dans l'acide azotique (1.48 ou 1.5) refroidi à l'eau elle se dissout en dégageant de la chaleur. En chauffant la solution il se manifeste une réaction violente accompagnée d'un fort dégagement de vapeurs rouges. On fait bouillir le liquide qui à la fin se colore en jaune et dépose après refroidissement des cristaux jaunes. La liqueur est versée dans l'eau qui précipite encore une grande quantité du même produit. Après la cristallisa-

---

	C.	H.	Az.
1) La dinitrotoluidine exige:	42 64	3.56	21.62
La dinitrocrésyléthylnitrosamine:	42.52	3.94	22.04
M. Riggs loc. cit. a trouvé en moyenne:	42.36	4.03	21.56

tion dans l'alcool on obtient des cristaux fondant à 116°.

L'analyse m'a donné les résultats suivants:

0.2875 gr. donnèrent 0.1038 g. H_2O et 0.4244 gr. CO_2.
0.2576 „ „ 47.05 cc. d'Az à 19°. Press. barom. 756.5 mm. à 18°.

Donc:

Trouvé:		Théorie pour $C_6H_2CH_3.(AzO_2)_2AzC_2H_5AzO_2$:
40.26	C	40.0
4.01	H	3.7
20.76	Az	20.74.

M. Riggs a trouvé dans une de ses analyses: C 40.26, H 3.96, Az 20.60.

La dinitroparacrésyléthylnitramine se dissout dans les mêmes dissolvants que le produit méthylé auquel elle ressemble beaucoup.

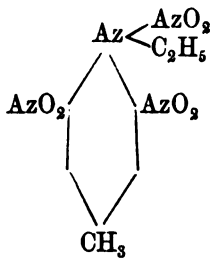
Action de la soude caustique. En faisant bouillir le produit final de l'action de l'acide azotique sur la diéthylparatoluidine avec une solution de soude caustique (4 %) il y a dégagement de vapeurs alcalines et le liquide se colore en brun rouge. Pour terminer la réaction il faut chauffer pendant quelques heures, la réaction marchant plus lentement que dans le cas du produit méthylé. Le liquide ne dépose pas de cristaux de l'un ou l'autre sel après le refroidissement. En y ajoutant de l'acide sulfurique il y a dégagement d'un peu d'acide azoteux et il se forme un précipité brun. L'éther enlève à cette liqueur un corps jaune qui se précipite sous la forme d'un sel rouge, en agitant la solution éthérique avec une solution concentrée de carbonate de sodium. Décomposé par l'acide sulfurique ce sel fournit un précipité jaune qui recristallisé dans l'eau donne des cristaux fondant à 82°.

J'ai transformé une partie du sel de sodium en sel d'argent que je traitai avec l'iodure d'éthyle. J'obtins de cette manière un éther fondant à 72°. Chauffé à 120° avec une solution alcoolique d'ammoniaque cet éther est transformé en un produit qui fond de 167°—168°, point de fusion de la

dinitro.p.toluidine $C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{3}{A}zO_2\overset{5}{A}zO_2\overset{4}{A}zH_2$. En l'oxydant il m'a fourni l'acide chrysanisique. Il suit de ces expériences que le sel obtenu constitue le sel de sodium du dinitroparacrésol ordinaire ayant pour formule: $C_6H_2\overset{1}{C}H_3\overset{3}{A}zO_2\overset{5}{A}zO_2\overset{4}{O}H$.

Les vapeurs alcalines traitées de même que dans le cas du produit méthylé contiennent de la monoéthylamine dont je pus constater la présence par la réaction avec la benzine dinitrobromée α, qui me fournit la dinitromonéthylaniline fondant de 113°—114°.

Le produit final de la réaction de l'acide azotique fumant sur la diéthyl-p-toluidine est donc une dinitro-paracrésyléthylnitramine;



Action de l'étain et de l'acide chlorhydrique sur la dinitro.p.crésyléthylnitramine. M. Riggs a déjà (loc. cit.) examiné cette action avec le produit final et il a obtenu une base cristalline dont il a analysé le chlorhydrate et l'azotate. Pour le chlorhydrate il a trouvé des chiffres qui l'ont conduit à la formule $C_9H_{19}Az_3Cl_2$.

Trouvé.		Théorie.
45.07	C	45.00
7.01	H	7.9
16.9	Az	17.56
29.65	Cl	29.58

Si la réaction se passe d'une manière analogue à celle du produit méthylé on peut prévoir la formation d'un chlorhydrate possédant la formule

$C_9H_{15}Az_3 . 2\,HCl = C_9H_{17}Az_3Cl_2$ qui exige:

C	45.38
H	7.1
Az	17.6
Cl	29.83

Les résultats obtenus par M. Riggs concordent aussi avec cette formule, surtout quant à l'hydrogène.

J'ai répété les expériences de M. Riggs et en général je peux confirmer ses résultats. Pendant la réduction, les cristaux jaunes se colorent passagèrement en rouge et l'on obtient un liquide incolore qui quelquefois dépose des cristaux par le refroidissement. Pour purifier cette substance je l'ai dissoute dans l'eau et j'ai traité cette solution avec de l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré, en y ajoutant de l'acide chlorhydrique, dépose des cristaux blancs qui forment le chlorhydrate pur. Ils se dissolvent dans l'acide chlorhydrique concentré; en ajoutant un peu d'eau à cette solution le chlorhydrate est précipité, une plus grande quantité d'eau le dissout de nouveau. Le chlorhydrate obtenu se présente sous la forme d'aiguilles soyeuses incolores. L'analyse de ce produit lavé à l'alcool et séché en présence de l'acide sulfurique a donné les résultats suivants :

0.2239 gr. donnèrent 33.2 c.c. d'azote à 11°, press. barom. 762 m.m. à 11°.
0.2534 „ „ 0.3053 gr. AgCl.
0.2356 „ „ 0.2841 „ „

D'où l'on déduit:

	I.	II.	III.
Cl		29.79	29.82
Az	17.7		

Théorie pour $C_9H_{17}Az_3Cl_2$

Cl	29.83
Az	17.6

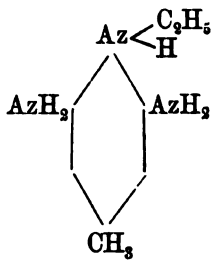
Il ne m'a pas paru nécessaire d'en faire une analyse com-

plète, l'analyse de M. Riggs donnant les chiffres exigés pour le carbone et l'hydrogène.

M. Riggs a encore fait deux dosages de l'azote du nitrate

Trouvé	Théorie pour $C_9H_{19}Az_5O_6$;	pour $C_9H_{17}Az_4O_6$
23.7 et 23.63	23.89	23.71

Je crois pouvoir conclure de mes expériences que la base formée par la réduction de la dinitroparacrésyléthylnitramine a la formule $C_9H_{15}Az_3$ et que sa structure doit être représentée par :



C'est donc un éthyltriamidotoluène.

La formation de cette base est accompagnée de celle de l'ammoniaque; je ne pus pas constater la présence d'éthylamine dans les eaux mères.

CHAPITRE III.

DÉRIVÉS DE LA MÉTATOLUIDINE.

1. *Trinitrométacrésylméthylnitramine.*

Action de l'acide azotique sur la diméthylmétatoluidine. J'ai preparé la métatoluidine selon la méthode de M.M. Beilstein et Kuhlberg [1]) en employant les

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **155**. p. 23; **156**. p. 83.

modifications de M. Cosack [1]) pour la préparation du nitroparacéttoluide et de M. Goldschmidt [2]) pour la transformation de la m.nitroparatoluidine en m.nitrotoluène.

Le rendement de métatoluidine pure n'était pas très-grande.

Pour constater sa pureté j'en ai transformé une petite quantité en son dérivé acétylé dont le point de fusion était à 65°. (M.M. Beilstein et Kuhlberg ont trouvé 65°.5).

J'ai préparé la diméthyl.m.toluidine en chauffant la métatoluidine avec l'acide chlorhydrique et l'alcool méthylique pendant 48 heures à 200°. La plus grande partie du produit obtenu passe à 211°.

La diméthyl.m.toluidine dissoute dans deux fois son volume d'acide sulfurique est versée par petites portions dans l'acide azotique (1.51) refroidi à l'eau. En chauffant la solution il se manifeste une réaction violente et il se dégage des vapeurs rutilantes.

On fait bouillir la solution en y versant de temps en temps de l'acide azotique. Quand la liqueur est colorée en jaune pâle on obtient après le refroidissement une bouillie de cristaux. Filtré sur la laine de verre, lavé à l'eau et dissous dans l'alcool chaud, le produit formé se présente après le refroidissement sous forme de petits cristaux jaune-pâle. En les recristallisant dans l'alcool on peut les obtenir presque blancs. Le point de fusion était à 102° et ne changea pas par des recristallisations.

L'analyse a fourni les résultats suivants:

0.2529 gr. donnèrent 0.0602 gr. H_2O et 0.2963 gr. CO_2.
0.2001 „ „ 38.4 c.c.d'azote à 10°, press.bar.762 m.m.à 8°.
0.2056 „ „ 40.6 „ „ „ 11°.5 „ „ 762 „ „ 8°.

---

1) Berl. Ber. XIII. p. 1088. M. Cosack indique qu'il a employé le poids calculé d'acide azotique, en vérité il emploie (et il faut employer) sept fois ce poids.

2) Berl. Ber. XI. p. 8624. — En employant l'acide azoteux préparé au moyen de $SO_2=\frac{AzO_2}{OH}$ et d'eau j'ai obtenu un produit accessoire coloré en rouge et presque insoluble dans l'alcool bouillant. Je ne l'ai pas encore examiné.

D'où l'on déduit:

	I.	II.	III.
C	32.07		
H	2.56		
Az		23.03	23.56

Ces nombres s'accordent avec la formule d'une trinitrocrésylméthylnitramine $C_6H.CH_3.(AzO_2)_3Az(CH_3.AzO_2)$, qui exige: C 31.89, H 2.32 Az 23.25.

Le produit obtenu se dissout dans l'alcool bouillant, dans la benzine, dans l'acétone, dans l'acide acétique, dans l'acétate d'éthyle et dans le chloroforme. L'essence de pétrole n'en dissout que peu.

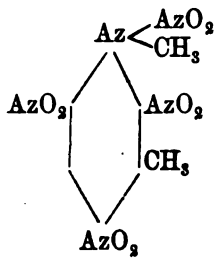
Action du carbonate de sodium. Contrairement aux produits nitrés obtenus par l'action de l'acide azotique sur les dialkylortho- et paratoluidines la trinitro.m.crésylméthylnitramine est attaquée par une solution bouillante de carbonate de sodium. En la faisant bouillir avec une solution contenant 2 % la liqueur se colore en brun et des vapeurs alcalines s'en dégagent. Je n'ai pas réussi à extraire du liquide brun un produit défini. Je n'obtins qu'une masse résineuse, et comme je n'avais qu'une petite quantité du produit nitré je n'ai pu répéter ces expériences. Cependant je pus constater avec certitude la présence de la méthylamine dans les vapeurs alcalines. Je les ai combinées à l'acide chlorhydrique et puis j'ai évaporé cette solution à siccité. En décomposant le sel obtenu avec la potasse et en recueillant les vapeurs dans l'alcool j'obtins une liqueur qui mêlée à une solution de benzine dinitrobromée α me fournit un depôt cristallin fondant à 178°. C'est donc la dinitrométhylaniline α. Il s'était formé aussi une certaine quantité d'ammoniaque.

Action de l'ammoniaque en solution alcoolique. En ajoutant une solution d'ammoniaque dans l'alcool à une solution du produit nitré pur dans le même dissol-

vant la liqueur prend une coloration presque noire, qui peu à peu change en brun rouge. Après quelque temps de repos il se dépose de petits cristaux, insolubles dans l'alcool bouillant et dans l'acide acétique. Le point de fusion ne peut pas être déterminé, la substance se décomposant vers 240° sans fondre; ce n'est donc pas la trinitrométatoluidine qui s'est formée. La quantité de ce produit n'était pas suffisante pour un examen plus détaillé.

J'espère pouvoir y revenir.

Les résultats de l'analyse ont fait voir que le produit nitré obtenu par l'action de l'acide azotique sur la diméthylmétatoluidine a la formule d'une trinitrométacrésylméthylnitramine et il me semble que les réactions décrites et l'analogie avec la trinitrophénylméthylnitramine aient rendu probable qu'il faille lui donner la formule de structure:



Laboratoire de Chimie Organique de l'Université.

Leide, Déc. 1884.

Action de l'acide azotique sur les méthylamides de l'acide sulfurique.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

Dans des mémoires précédents [1]) j'ai démontré: que l'acide azotique agit sur les amides comme si le résidu d'un acide faible, tels que les acides formique, acétique, carbonique, amidoformique, était remplacé par le résidu AzO_2 de l'acide azotique. Seulement en employaut les diméthylamides (peut-être en général les dialkylamides) l'amide de l'acide azotique qui se forme est stable (la diméthylnitramide ou nitrodiméthylamine).

Le résultat obtenu avec une amide d'un acide plus fort, à savoir l'acide oxalique, sembla indiquer que l'acide azotique ne peut remplacer le résidu de cet acide. La diméthyloxamide symétrique du moins donna la dinitrodiméthyloxamide. La préparation des dérivés de l'oxamide avec 3 et 4 groupes méthyle (surtout le dernier) offrant des difficultés que je n'ai pas encore totalement vaincues, je me suis posé cette question: comment les méthylamides des acides forts, inorganiques, pluribasiques, tels que l'acide sulfurique, phosphorique etc se comporteront-ils envers l'acide azotique. J'ai commencé à la résoudre pour l'acide sulfurique dont

---

1) Ce Rec. T. II. p. 329 et III. p. 216.

j'ai préparé d'abord la diméthylamide symétrique, inconnue jusqu'ici et que je décrirai sommairement.

Diméthylsulfamide symétrique. Ce corps se produit en ajoutant lentement à une dissolution éthérique de méthylamine bien refroidie la quantité calculée de chlorure de sulfuryle également dissous dans l'éther anhydre et exempt d'alcool.

La réaction est très vive et dégage beaucoup de chaleur mais il me semble qu'elle n'est pas complète; il se dépose du chlorhydrate de méthylamine.

Après quelques jours de repos (à l'abri de l'humidité de l'air) la solution sentait encore très fort la méthylamine; néanmoins j'ai distillé, mais l'éther qui passait se troubla bientôt et déposa de nouveau du chlorhydrate de méthylamine. Au résidu de la distillation j'ai ajouté une petite quantité d'eau qui dissolvait le tout. J'ai agité ensuite la solution aqueuse obtenue avec différents dissolvants tels que l'éther, la benzine, le chloroforme; c'est l'éther qui m'a donné le meilleur résultat. Chaque fois il en retire de petites qaantités d'un corps cristallisé, qu'on obtient en le laissant évaporer ou en le distillant.

L'éther tient en même temps en dissolution un corps liquide d'une odeur excitante; c'est probablement le chlorure $SO_2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ AzCH_3 \\ H \end{matrix} \right.$, qui distille en partie avec l'éther et reste en solution éthérique faible avec la méthylamine sans réagir sur elle, même après quelques semaines. La solution aqueuse devient acide après quelques jours et donne alors un précipité lorsqu'on y ajoute un sel de barium ce qu'elle ne fait pas d'abord; cela provient peut être de la décomposition lente du chlorure.

Le corps cristallisé est la diméthylsulfamide symétrique, qui par l'évaporation spontanée de sa solution éthérique prend la forme de prismes rhombiques.

Elle est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, presque

pas dans l'essence de pétrole, plus dans le chloroforme et la benzine. Elle est sans odeur et d'un goût sucré. Le point de fusion est à 78° C.

Un dosage du soufre selon la méthode de Carius donna le résultat suivant: 0.2354 gr. donnèrent 0.4360 gr. $BaSO_4$; donc: trouvé 25.43 % de soufre, calculé 25.80 %.

Deux dosages de l'azote fournirent les résultats suivants:

0.2828 gr. donnèrent 55 c.c. d'azote à 18°.5 et 764 m.m. à 5°.
0.2898 „ „ 57 „ „ „ 19°.5 „ „ „ „ „

donc trouvé 22.49 et 22.64 %, calculé 22.58.

Elle se combine aux acides car si l'on y verse de l'acide muriatique elle se dissout d'abord en dégageant de la chaleur et par le refroidissement il se forme une bouillie de cristaux.

Dissous dans l'eau le chlorure de barium ne produit pas de précipité dans cette solution, même à l'ébullition; l'amide n'est donc pas décomposée par l'acide muriatique.

Elle n'est que difficilement attaquée par l'eau de baryte, car par une ébullition de quelques heures il ne s'était pas formé de précipité.

Portée dans dix fois son poids d'acide azotique elle se dissout en dégageant beaucoup de chaleur, mais pas de gaz. La réaction terminée j'ai versé la solution dans de l'eau froide, ce qui détermina la formation d'un précipité blanc.

Dinitrodiméthylsulfamide symétrique. Le précipité blanc, formé par l'action de l'acide azotique, est lavé à l'eau froide, séché et recristallisé par la benzine. Il forme alors de très beaux cristaux durs, doués d'un fort éclat, sans odeur ni saveur, craquant sous la dent et fondant à 90° C.

C'est le corps susdit. Voici le dosage du soufre fait selon la méthode de Carius: 0.2484 gr. donnèrent 0.2656 gr. $BaSO_4$; donc trouvé 14.68 % S, calculé 14.95 %.

Un dosage d'azote fournit les résultats suivants:

0.2419 gr. donnèrent 55 c.c. d'azote à 19°.5 et 764.5 m.m. à 6°. donc trouvé 26.19 %, calculé 26.17 %.

Ce corps se dissout un peu dans l'eau, d'où on peut l'extraire au moyen de la benzine. Il se laisse recristalliser par l'eau chaude sous forme de fines aiguilles. Il est très soluble dans la benzine et le chloroforme, moins soluble dans l'essence de pétrole et l'éther, assez soluble dans l'alcool chaud.

Sa vapeur détone à environ 160°. Porté dans l'acide sulfurique concentré, il dégage de la chaleur et du protoxyde d'azote.

La diméthylsulfamide symétrique est donc transformée par l'acide azotique de la même façon que la diméthyloxamide symétrique, en donnant un dérivé dinitrogéné.

La tétraméthylsulfamide fut préparée de la même manière, c'est-à-dire en employant l'éther comme dissolvant; ici aussi le rendement fut mauvais et je l'attribue comme dans le cas de la diméthylsulfamide à la formation du chlorure, qui dans la solution éthérique subsiste à côté de l'amine sans réagir sur elle. J'ai fait absolument les mêmes observations que dans le cas précédent. Le corps obtenu avait le point de fusion et les propriétés qu'a indiqués M. Behrend [1]). Pour le purifier je l'ai recristallisé de l'eau chaude.

La tétraméthylsulfamide produit un sifflement quand on l'ajoute à l'acide azotique; il ne se dégage pas de gaz mais beaucoup de chaleur et même on peut chauffer la solution sans qu'elle dégage de gaz. Si on la verse dans de l'eau froide, tout reste dissous; après saturation de l'acide par du carbonate de sodium la liqueur cède à l'éther de la nitrodiméthylamine pure. La quantité de nitrodiméthylamine obtenue est telle qu'il faut admettre qu'il s'en forme deux molécules sur une molécule de tétraméthylsulfamide.

---

1) Ann. d. Chem. 222. 120.

J'avoue que ce résultat m'a beaucoup étonné, car je m'étais attendu à ce que l'amide ne fût pas attaquée par l'acide azotique ou à qu'elle eût donné la dinitrodiméthylsulfamide symétrique, avec oxydation de deux groupes méthyle.

Il faudra peut-être admettre que l'acide sulfurique quoique plus fort que l'acide azotique dans les conditions où j'ai opéré, est affaibli par l'introduction de deux restes de diméthylamine ce qui n'est pas le cas par ceux de monométhylamine.

Leide, Décembre 1884.

Action de l'acide azotique (réel) sur quelques acides bibasiques.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

Ainsi que je l'ai déjà communiqué (p. 333 T. II) l'acide oxalique anhydre n'est pas attaqué à la température ordinaire par l'acide azotique. Les résultats obtenus par l'action de l'acide azotique sur les méthylamides de l'acide malonique et de l'acide succinique, que je communiquerai bientôt, me portèrent à examiner l'action de l'acide azotique sur quelques homologues de l'acide oxalique.

Quant à l'acide malonique KOLBE [1]) a publié qu'il est vivement attaqué par l'acide azotique concentré, avec dégagement d'acide carbonique. Le liquide obtenu donnait une solution jaune lorsqu'on y ajoutait de la soude, mais on n'a pas réussi à en isoler l'acide nitroacétique à la présence duquel croit KOLBE.

Voici mes observations. Quand on ajoute de l'acide malonique à dix fois son poids d'acide azotique de 1.53 et qu'on environne d'eau le vase, dans lequel se fait la réaction, pour empêcher que le liquide ne s'échauffe et qu'une oxydation ait lieu, un dégagement d'acide carbonique se produit presqu'immédiatement et est bientôt terminé. La quantité d'acide carbonique qu'on peut recueillir correspond aux deux groupes carboxyle; car de 0.2238 gr. j'obtins 96.8 c.c. à 19°.5

---

1) J. f. pr. Chem. (2) 5 p. 427.

et 770 m.m. à 6°.5. Ce qui fait après réduction 91.4 c.c. tandis que la théorie exige 95.7 c.c. On peut aisément obtenir les quelques centimètres cubes qui manquent en élevant de quelques degrés la température de l'acide dans lequel ils sont dissous.

Il ne peut donc pas exister d'acide nitroacétique dans la solution. Qu'est devenu maintenant le groupe CH_2. Deux cas se présentent: un des groupes carboxyle est éliminé par l'acide azotique et remplacé par AzO_3, tandis que l'acide nitroacétique ainsi formé, mais peu stable, se décompose en acide carbonique et mononitrométhane; ou bien les deux groupes carboxyle sont éliminés et remplacés par deux AzO_2 et la dinitrométhane se forme.

C'est la seconde réaction qui doit avoir lieu; car même en employant 10 gr. d'acide malonique je n'ai pu obtenir, par la distillation de la solution diluée d'eau, une trace de mononitrométhane. Le liquide fortement coloré en rouge laissa passer par la distillation, avec les vapeurs d'eau une substance jaune très soluble dans l'eau et dans l'éther qui se conduit presque comme un acide, c'est à dire qu'elle agit sur le carbonate de sodium en donnant un sel jaune, très soluble dans l'eau et dans l'alcool, qu'on obtient par l'évaporation. Je n'ai pas réussi à en isoler un corps bien défini. Une autre fois 15 gr. d'acide malonique ont été dissous dans 150 gr. d'acide azotique refroidi à 0° et maintenu à cette température pendant la réaction, le liquide rouge dilué avec un litre d'eau à 0° et saturé d'abord par de la soude caustique en refroidissant avec de la glace, et puis par du carbonate de sodium, fut distillé; la couleur rouge passa au jaune mais ce qui distillait était incolore et ne contenait pas de trace de mononitrométhane. Evaporé à sec et extrait par l'alcool celui-ci laissa après évaporation un sel jaune qui fut extrait par de l'eau; la solution aqueuse jaune prit une teinte rouge-foncé avec dégagement d'un gaz nitreux par l'addition d'acide acétique. J'ai secoué cette solution acide avec de l'éther mais je n'ai pas encore réussi

à en isoler un corps bien défini. La dinitrométhane, qui sans doute est formée dans la réaction, semble se décomposer.

L'acide succinique normal n'est pas attaqué par l'acide azotique à la température ordinaire. Ses homologues, l'acide pyrotartrique, l'acide subérique et l'acide sébacique se comportent de même.

L'acide isosuccinique au contraire est attaqué presqu'immédiatement avec dégagement d'acide carbonique. Or cet acide peut s'obtenir par deux méthodes différentes; soit au moyen de l'acide α chlorpropionique, soit au moyen de l'acide malonique.

Ici se présentait encore une autre question déjà souvent relevée, à savoir celle de l'égalité des unités de combinaison de l'atome de carbone ou en d'autres termes celle de l'identité absolue de la substance préparée de deux différentes manières. Cette question d'un haut intérêt est loin d'être assez examinée et je croyais donc de mon devoir de tacher d'amener un fait capable dc la résoudre. Cependant j'ai rencontré une difficulté inattendue, que je vais communiquer sous réserve parce que je suis en train de la poursuivre et de l'élucider; elle sera bientôt l'objet d'une communication spéciale.

J'ai préparé l'acide isosuccinique selon la méthode de M. Zublin [1]) au moyen de l'éther malonique. En faisant cristalliser l'acide de sa solution aqueuse j'obtins de très beaux cristaux, mais qui ne fondaient pas à 130°. A 182° ils fondaient mais en perdant de l'eau; c'est la propriété caractéristique de l'acide succinique normal.

Une transformation intramoléculaire remarquable semble donc avoir eu lieu. Pour l'expliquer il faut que j'attende les résultats d'expériences que je suis en train d'exécuter.

Une seconde cristallisation donna un acide fondant à

1) Ber. d. D. chem. Ges. z. Berlin 12. p. 8882.

130°. Celui-ci fournit avec l'acide azotique immédiatement de l'acide carbonique, mais seulement une molécule par molécule d'acide isosuccinique.

Une troisième cristallisation fournit un acide fondant à 125° et donnant avec l'acide azotique une plus grande quantité d'acide carbonique.

0.1416 gr. de l'acide fondant à 130° donnèrent 28.4 c.c. à 14° et 766 m.m. à 5°; c'est à dire 27.1 c.c. après réduction, le calcul exige 26.7 c.c.; 0.1589 gr. de celui fondant à 125° donnèrent 38 c.c. à 8°.5 et 732 m.m. à 7°.5; c'est à dire 35.4 c.c. après réduction; le calcul exige 32.9 c.c.

L'acide isosuccinique, préparé par l'acide α chlorpropionique et fondant à 130° donna un peu plus d'acide carbonique, mais jamais tout à fait deux molécules.

0.1498 gr. ont donné 50 c.c. à 16°; le calcul exige pour deux molécules 56.5 c.c. à 0° et 760 m.m.

0.1586 gr. ont donné 47.6 c.c. à 8°.5 et 732 m.m. à 7°.5; donc après réduction 44.4 au lieu de 59.9 c.c.

La dernière expérience, et la dernière avec l'acide précédent ont été faites absolument dans les mêmes circonstances; mêmes quantités d'acide azotique et d'acide isosuccinique, même grandeur de l'appareil, même température etc.

La différence qu'ont montrée les deux acides tient elle à une impureté du premier acide, ou bien y a t'il une différence réelle entre les deux acides isosucciniques? Je ne saurais pour le moment donner une réponse décisive.

Ce qui pourtant est démontré, c'est que l'acide azotique agit immédiatement sur les acides bibasiques de la série oxalique, qui ont les deux groupes carboxyle placés au même atome de carbone.

J'ai examiné encore quelques acides non saturés, à savoir l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide citraconique et l'acide itaconique. Aucun d'eux n'a donné d'acide carbonique en les traitant avec l'acide azotique à la température ordinaire.

Je crois qu'on peut regarder ce résultat comme une preuve de plus pour les formules généralement admises de ces acides, c'est à dire qu'aucun d'eux ne contient deux groupes carboxyle fixés à un atome de carbone. Ce qui s'accorde avec le fait qu'ils perdent par la chaleur non de l'acide carbonique mais de l'eau en passant à l'état d'anhydrides.

Tous ces acides se dissolvent facilement dans l'acide azotique, excepté l'acide fumarique. La solution de l'acide maléique restait limpide pendant quelques jours et ne donna pas de précipité en la versant dans l'eau; l'acide maléique ne s'est donc pas transformé en acide fumarique dans ces circonstances.

Leide, Décembre 1884.

Sur la réduction de la nitrodiméthylamine.

PAR A. P. N. FRANCHIMONT.

Pour ne plus laisser aucun doute sur la structure chimique du corps susdit (et de ses analogues) j'en ai réduit une quantité suffisante et j'ai isolé le produit de la réduction.

Les meilleures conditions sont les suivantes. On dissout une partie de nitrodiméthylamine dans quinze parties d'eau, ce qui donne une solution à peu près saturée à la température ordinaire. On y ajoute sept à huit parties d'acide acétique et puis de la poudre de zinc en très petites quantités à la fois, ayant soin de bien agiter le mélange et d'attendre après chaque addition jusqu'à ce que le liquide qui s'échauffe soit revenu à la température ordinaire. La quantité totale de poudre de zinc nécessaire s'élève à environ cinq parties. Quand il y en a assez l'échauffement est beaucoup moindre et l'on voit apparaître un faible dégagement d'hydrogène. On filtre alors et on ajoute de la soude caustique en excès en refroidissant. Ensuite on distille (en vase de cuivre) jusqu'à ce que le liquide qui passe ne reduise plus la liqueur de FEHLING à chaud. On neutralise avec de l'acide chlorhydrique et on évapore jusqu'à un petit volume. On ajoute des morceaux de potasse caustique en excès en refroidissant et on distille au bain-marie. Le liquide qui passe au dessous de 80° est redistillé sur du carbonate de potassium ou mieux encore sur la baryte caustique. Je n'ai pu obtenir un liquide à

point d'ébullition constant quoique la majeure partie distillait entre 66° et 68°. Au commencement de chaque distillation il se dégage un peu de diméthylamine, que j'ai reconnue par la méthode de M. VAN ROMBURGH.

Pour être plus sur que j'avais bien entre les mains la diméthylhydrazine non symétrique je l'ai comparée à ce corps que j'ai préparé à cet effet selon les indications de M. RENOUF [1]).

Je n'ai pas réussi à obtenir le corps à point d'ébullition constant, mais en le distillant absolument dans les mêmes conditions que le précédent (même vase, même thermomètre etc.) je n'ai pu remarquer aucune différence entre les deux. De tous deux la majeure partie distillait entre 66° et 68° sous une pression de 764 m.m. [2]).

J'en ai préparé en outre le chloroplatinate dont j'ai dosé le platine; 0.1334 gr. ont donné 0.0494 Pt, donc trouvé 37.03 $^0/_0$, calculé 37.03.

Il n'y a donc plus aucun doute que la nitrodiméthylamine ait la composition exprimée par la formule $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > Az - AzO_2$, puis qu'elle donne par réduction la diméthylhydrazine non symétrique.

J'ai essayé encore la réduction dans une solution alcoolique parce que la nitrodiméthylamine se dissout un peu plus dans l'alcool que dans l'eau mais le résultat ne fut pas satisfaisant.

---

1) Ber. d. D. Chem. Ges. z. Berlin. 31. p. 2171.

2) M. RENOUF a trouvé un point d'ébullition constant à savoir 62°.5 sous une pression de 717 m.m.

Leide, Décembre 1884.

EXTRAITS.

Sur le dosage des acides combinés dans la sève des végétaux.

PAR M. HUGO DE VRIES [1]).

On déduit ordinairement la quantité d'acide contenu dans la sève, des résultats de deux différentes déterminations. On dose d'abord l'acide libre au moyen d'un alcali en se servant de tournesol ou de papier de curcuma comme indicateurs; ensuite on dose l'acide carbonique dans les cendres de la sève. La dernière détermination ne peut être employée que dans le cas où la sève ne contient pas de salpètre, qui se transforme en carbonate par l'incinération avec des matières organiques.

En dosant l'acide libre il est souvent très difficile de reconnaître exactement la parfaite neutralité du liquide; en se servant de la phénolphtaléine comme indicateur il faut en ajouter des quantités relativement grandes à de très petites du jus ainsi que le fait M. KRAUS [2]).

La cause de cette difficulté change dans différentes plan-

1) Maandblad voor natuurwetenschappen, 1884. N°. 9.
2) Abhandl. d. naturf. Ges. Halle. Bd. XV—XVI.

tes; tantôt c'est la présence d'un tannin, tantôt celle de bases organiques.

L'auteur a appliqué la méthode de M. MENSCHUTKIN [1]) pour doser par titrage quelques amines dans leurs combinaisons sur le dosage des acides dans le suc des plantes. Ainsi qu'on le sait, cette méthode est basée sur le fait qu'en présence d'une grande quantité d'alcool la phénolphtaléine n'est pas colorée en rouge par l'ammoniaque ni par quelques amines.

M. DE VRIES s'est assuré que les substances auxquelles sont combinées les acides dans le suc des plantes se comportent de la même façon. Il remarqua en outre que quand les jus sont mêlés à quatre fois leur volume d'alcool ou plus, il est facile de reconnaître la réaction finale car 2—3 gouttes (quelquefois même une seulement) d'une solution $^1/_{10}$ normale de potasse suffisaient à produire la coloration rouge.

Puisque les sels d'ammoniaque, qui du reste selon l'auteur ne se trouvent qu'en quantité minime dans la sève, sont dosés en même temps, cette méthode a l'avantage sur celle de l'incinération où ils se perdent.

M. DE VRIES dose d'abord l'acidité de la manière ordinaire en se servant de papier de curcuma comme indicateur; ensuite il fait un second dosage dans une autre partie après y avoir ajouté 10 à 20 fois le volume d'alcool de 90 $^0/_0$ et en employant la phénolphtaléine. La différence entre les deux résultats donne la quantité des acides combinés à l'ammoniaque ou à des bases organiques. Il est possible que ces dernières ne soient pas totalement mises en liberté par l'alcali mais en tout cas on obtient des résultats plus près de la vérité que par les méthodes antérieures.

Les jus obtenus par une pression des parties végétales furent chauffés en vase clos pour faire coaguler l'albumine, puis filtrés.

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. zu Berlin. **16**. p. 315—324. Voir aussi Comptes rendus 29 janv. et févr. 1883.

Voici quelques résultats:

I. Hélianthus tuberosus. 8 septembre. 80 gr. de tiges donnèrent 50 gr. de jus. 5 c.c. exigeaient pour la neutralisation.

a. en solution alcoolique 3.3 c.c. de potasse $^1/_{10}$ n.
b. „ „ aqueuse 0.45 „ „ „ „ „
diff. 2.85 c.c.

II. Rheum hybridum. Suc de jeunes pétioles.

5 c.c. *a.* en solut. alcoolique 12.7 c.c. de potasse.
b. „ „ aqueuse 7.9 „ „ „
diff. 4.8 c.c.

III. Impatiens Roylii. Tiges avec les inflorescences.

5 c.c. *a.* en solut. alcoolique 2.6 c.c. de potasse.
b. „ „ aqueuse 1.1 „ „ „
diff. 1.5 c.c.

IV. Rheum officinale. Pétioles.

5 c.c. *a.* en solut. alcoolique 9.7 c.c. de potasse.
b. „ „ aqueuse 8.2 „ „ „
diff. 1.5 c.c.

V. Cucurbita Pepo. Des extrémités de tiges.

5 c.c. *a.* en solut. alcoolique 3.0 c.c. de potasse.
b. „ „ aqueuse 0.6 „ „ „
diff. 2.4 c.c.

VI. Cynara Scolymus. De jeunes pétioles de 15—25 c.m.

5 c.c. *a.* en solut. alcoolique 2.9 c.c. de potasse.
b. „ „ aqueuse 0.7 „ „ „
diff. 2.2 c.c.

VII. Tropaeolum majus. De jeunes extrémités de tiges de 8—10 c.m.

5 c.c. *a.* en solut. alcoolique 4.2 c.c. de potasse.
b. „ „ aqueuse 0.8 „ „ „
diff. 3.4 c.c.

VIII. Beta vulgaris saccharifera. De jeunes pétioles de 1—10 c.m.

5 c.c.	*a.* en solut. alcoolique	6.2 c.c.	de potasse.
	b. „ „ aqueuse	1.0 „	„ „
	diff.	5.2 c.c.	

IX. Pisum sativum. De très jeunes tiges avec leurs jeunes feuilles, trois semaines après la germination, de 2—5 c.m.

5 c.c.	*a.* en solut. alcoolique	6.2 c.c.	de potasse.
	b. „ „ aqueuse	0.2 „	„ „
	diff.	6.0 c.c.	

X. Phaseolus multiflorus. Les tiges 3 semaines après la germination, sans feuilles, de 2—6 c.m.

5 c.c.	*a.* en solut. alcoolique	6.2 c.c.	de potasse.
	b. „ „ aqueuse	0.9 „	„ „
	diff.	5.3 c.c	

Ces exemples suffisent pour montrer quelle est grande, la différence, entre l'acide libre et l'acide combiné à des bases organiques dans des organes jeunes et sains.

A. P. N. F.

Deux nouveaux sels doubles de l'acide chromique.

PAR C. HENSGEN [1]).

M. C. HENSGEN a préparé deux combinaisons de l'acide chromique, avec l'oxyde manganeux et une base alcaline, dont la composition répond aux formules:

$$K_2CrO_4 . 2 (MnCrO_4) . 4 H_2O.$$

$$(H_4Az)_2CrO_4 . 2 (MnCrO_4) . 4 H_2O.$$

Dissociation de l'hydrate de l'acide bromhydrique.

PAR H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM [2]).

M. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, en poursuivant ses recherches sur les hydrates de gaz [3]) a déterminé la tension de dissociation de l'hydrate de l'acide bromhydrique à diverses

---

1) Académie royale des sciences à Amsterdam. Section de Physique: Séance du 27 décembre 1884. Communiqué par M. VAN BEMMELEN.

2) Communiqué dans la même séance par M. VAN BEMMELEN.

3) Voir T. III. pag. 29—104.

températures. Le point critique de décomposition en vase clos se trouve à — 11°.3, à une pression de 520 m.m. A une pression de 520 m.m. jusqu'a 2.4 atmosphères il s'est produit un fait inattendu à savoir que le point de fusion baisse de — 11°.3 jusqu'à — 15°.5. Sous des pressions supérieures le point de fusion s'élève de nouveau, et atteint + 0°.3 à 250 atmosphères.

TABLE ANALYTIQUE DES MATIÈRES.

A.

Acétylacétique (Éther). Voyez: Éther acétylacétique.

Acide azotique. L'action de l'acide azotique sur les amines, les acides amidés et les amides. Chapitre III. L'urée et ses dérivés méthyliques. A. P. N. Franchimont. p. 216—230. Action de l'acide azotique sur les méthylamides de l'acide sulfurique. *id.* p. 417—421. (Diméthylsulfamide symétrique. p. 418. Dinitrodiméthylsulfamide symétrique. p. 419. Tétraméthylsulfamide. p. 420). Action de l'acide azotique réel sur quelques acides bibasiques. *id.* p. 422.

Acide bromhydrique. Dissociation de l'hydrate de l'acide bromhydrique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 433.

Acide chlorhydrique. Voyez: *Chlorhydrique.*

Acide chromique. Deux nouveaux sels doubles de l'acide chromique. C. Hensgen. p. 332.

Acide citraconique. Action de l'acide azotique réel A. P. N. Franchimont. p. 425—426.

Acide citrique. Décomposition sous l'influence de la lumière H. de Vries. p. 365—368.

Acide cyanhydrique. Action de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique dilué sur l'aldol. C. A. Lobry de Bruyn. p. 284—286.

Acide cyanique normal. Etudes sur les propriétés de l'acide cyanique normal et de ses dérivés, 5me Partie. E. Mulder. p. 287—309. (Composition du produit brut. p. 292. Saponification au moyen des alcalis. *A.* En solution aqueuse (*a.* avec de la soude p. 292, 295. *b.* avec de la potasse p. 295). *B.* Saponification avec les alcalis en solution alcoolique. p. 296. Séparation du cyanate de potassium sans emploi du bioxyde de carbone. p. 296. Saponification avec le sublimé corrosif. p. 296. Le sublimé corrosif comme moyen de séparer le cyanate et le cyanurate normal d'éthyle. p. 297—301. Séparation par la vapeur d'eau. p. 302. Sé-

paration en solution aqueuse par une basse température. p. 302—303. Produit brut et ammoniaque. p. 303—304. Le cyanurate normal d'éthyle avec de l'ammoniaque. p. 304. La combinaison amidée déposée du produit brut. p. 304. Cyanurate normal d'éthyle et aniline. p. 305. Corps de Cloez. p. 305. Le cyanurate normal d'éthyle et le produit brut envers l'acide chlorhydrique. p. 305. Préparation du produit brut privé de la combinaison amidée et du corps de Cloez. p. 306. Thiocarbamate d'éthyle et cyanurate normal d'éthyle. p. 306—307. La formule de structure du chlorure et du bromure de cyanogène solides et du soi-disant chlorure de cyanamide. p. 307. Les acides cyanuriques, qui peuvent exister théoriquement. p. 307. Conclusions. p. 308—309).

Acide fumarique. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 425—426.

Acide isosuccinique. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 424.

Acide itaconique. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 425—426.

Acide maléique. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 425—426.

Acide malique. Décomposition sous l'influence de la lumière solaire. H. de Vries. p. 365—368.

Acide malonique. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 422.

Acide oxalique. Décomposition sous l'influence de la lumière solaire. H. de Vries. p. 365—368.

Acide propénylglycolique. Sur l'acide propénylglycolique. C. A. Lobry de Bruyn. p. 283—284.

Acide propionique. Sur l'acide propionique, le bromure et le dicyanure de propionyle. C. A. Lobry de Bruyn. p. 387—391.

Acide succinique. Action de l'acide azotique réel. A. P. N. Franchimont. p. 425—426.

Acide sulfureux. Sur l'hydrate d'acide sulfureux. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 29—58. (Introduction p. 29. § 1. Dissociation de l'hydrate de l'acide sulfureux. p. 30—43. § 2. Relations entre l'hydrate solide et l'hydrate liquide. p. 43—48. § 3. Circonstances qui déterminent la formation de l'hydrate p. 48—51. § 4. Composition de l'hydrate p 55—56. § 5. Densité de l'hydrate. p. 57—58. Résumé. p. 98—104).

Acide tartrique. Décomposition sous l'influence de la lumière solaire. H. de Vries. p. 365—368.

Acides amidés. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 216—230.

Acides. Sur le dosage des acides combinés dans la sève des végétaux. H. de Vries. p. 429—432.

Acides organiques. Sur la décomposition des acides organiques sous l'influence de la lumière solaire. H. de Vries. p. 365—368.

Affinité. Sur l'affinité des substances dissoutes dans l'eau. H. de Vries. p. 20—27.

Alcaloïdes. Pouvoir réducteur des alcaloïdes d'origine végétale comparé avec celui des ptomaïnes. H. Wefers Bettink et W. J. van Dissel. p. 158—161.

Aldol. Action de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique dilué sur l'aldol. C. A. Lobry de Bruyn. p. 284—286.

Aluminium. Sur le sulfure double d'aluminium et de potassium. W. D. Gratama. p. 4—6.

Amides. Action de l'acide azotique. A. P. N. Franchimont. p. 216—230.

Ammonium. Chromate d'ammonium et de manganèse. C. Hensgen. p. 332.

Azotate de potasse. Solubilité dans l'eau à différentes températures. J. L. Andreae. p. 278.

B.

Belladonne Japonaise. J. F. Eykman. p. 169.

Berbérine. Sur la présence de la berbérine dans l'Orixa Japonica. J. F. Eykman. p. 202—203.

Bixa Orellana. Note pour augmenter nos connaissances sur les matières colorantes de la Bixa Orellana. M. Greshoff. p. 165—167.

Brome. Sur l'hydrate de brome. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 73—83. (§ 1. Dissociation. p. 73—78. § 2. Conditions de formation. p. 78—80. § 3. Composition de l'hydrate. p. 81—82. § 4. Densité de l'hydrate. p. 82—83. Résumé. p. 98—104).

Bromure de propionyle. Préparation et point d'ébullition. C. A. Lobry de Bruyn. p. 389—390.

C.

Cerbérine. Sur la cerbérine. J. E. de Vrij. p. 167.

Chélidonine. Sur la composition de la chélidonine. J. F. Eykman. p. 190—196.

Chlore. Sur l'hydrate de chlore. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 59—72. (§ 1. Dissociation. p. 59—61. § 2. Conditions de formation de l'hydrate. p. 61—66. § 3. Composition de l'hydrate. p. 66—71. § 4. Densité de l'hydrate. p. 71—72. Résumé. p. 89—104).

Chlorhydrique (Gaz). Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique. H. W. Bakhuis Roozeboom. p. 84—97. (§ 1. Solubilité de HCl dans l'eau à des températures basses. p. 85—87. § 2. Dissociation de l'hydrate. p. 87—94.

§ 3. Conditions de formation de l'hydrate. p. 94—95. § 4. Composition de l'hydrate. p. 96. § 5. Densité de l'hydrate. p. 96—97. Résumé. p. 98—104).

Chlorure de potassium. Solubilité dans l'eau à différentes températures. J. L. Andreae. p. 276.

Chlorure de sodium. Solubilité dans l'eau à différentes températures. J. L. Andreae. p. 275—276.

D.

Dextrine. L'action de quelques substances sur la dextrine. W. K. J. Schoor. p. 18—19.

Diacétylacétique (Ether). Voyez: Ether diacétylacétique.

Diamylcyanine. Iodure de diamylcyanine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 351—360. Periodure. p. 361—362.

Diéthylcyanine. Bromure de diéthylcyanine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 340—341.

Diéthylisocyanine. Iodure de diéthylisocyanine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 344—350.

Diffusion des liquides. Expériences et considérations concernant la diffusion des liquides. H. de Vries. p. 375—382. (La vitesse de diffusion dans l'eau pure et dans les gelées. p. 376—377. Lenteur de la diffusion. p. 377—378. Comparaison de la vitesse de diffusion chez diverses substances. p. 378—379. Influence de la gravitation sur la diffusion. p. 379. Comparaison de la vitesse de diffusion de diverses substances, par la formation d'un précipité dans la gelée. p. 379. Connexion entre la vitesse de diffusion, le coëfficient isotonique et la vitesse de transpiration liquide. p. 380—382).

Diméthylamidoformique. (Ether). Voyez: Ether diméthylamidoformique.

Diméthylcyanine. Chlorure de diméthylcyanine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 338—340.

Diméthylméthylocyanine. Iodure de diméthylméthylocyanine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 341—343.

Diméthylsulfamide symétrique. A. P. N. Franchimont. p. 418.

Diméthylurée dissymétrique. A. P. N. Franchimont. (Préparation. Action de l'acide azotique sur ce corps. p. 222—225).

Diméthylurée symétrique. A. P. N. Franchimont. p. 222. (Action de l'acide azotique sur ce corps. p. 222).

Dinitro-orthocrésyl-éthylnitramine. P. van Romburgh. p. 402—404. (Action de l'acide azotique sur la diéthylorthotoluidine).

Dinitrodiméthylsulfamide symétrique. A. P. N. Franchimont. p. 419.

Dinitro-orthocrésylméthylnitramine. P. van Romburgh. p.

395—402. (Action de l'acide azotique fumant sur la diméthylorthotoluidine. p. 395. Action de la potasse caustique. p. 397. Réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique. p. 399).

Dinitroparacrésyléthylnitramine. P. van Romburgh. p. 408—413. (Action de l'acide azotique sur la diéthylparatoluidine. p. 408. Action de la soude caustique. p. 410. Action de l'étain et de l'acide chlorhydrique. p. 411).

Dinitroparacrésylméthylnitramine. P. van Romburgh. p. 404—408. (Action de l'acide azotique sur la diméthylparatoluidine. p. 404. Action de la soude caustique. p. 405. Réduction avec l'étain et l'acide chlorhydrique. p. 407).

Dipropionylcyanure. Préparation et propriétés. C. A. Lobry de Bruyn. p. 390—391.

Dissolutions salines. Action sur les globules de sang. H. J. Hamburger. p. 368—375.

Dynamique chimique. Etudes de dynamique chimique. J. H. van 't Hoff. p. 333—335.

E.

Ether acétylsodacétique. Sur l'éther éthylacétylsodacétique et sur l'éther acétylsodacétique. H. Elion. p. 231—234. (Ether éthylacétylsodacétique. p. 232—240. Ether acétylsodacétique. p. 240—244).

Ether acétylacétique. De l'action du sulfite acide de sodium sur l'éther acétylacétique et ses dérivés et de l'application, qu'on peut en faire dans la purification de ces composés. H. Elion. p. 245—247.

Ether diacétylacétique. Sur les éthers diacétyl- et éthyldiacétylacétique. H. Elion. p. 248—277. (Ether diacétyldiacétique. p. 248—254. Ether diacétylacétique. p. 255—256. Décomposition de l'éther diacétylacétique par l'eau et les acides faibles. p. 256—260. Action du chlorure d'acétyle sur les éthers diacétylsodacétique et diacétylacétique. p. 260—263).

Ether diméthylamidoformique. Préparation. Propriétés. Action de l'ammoniaque. A. P. N. Franchimont. p. 222—223.

Ether éthylacétylsodacétique. Voyez: Ether acétylsodacétique.

Ethyldiacétylacétique (Ether). Voyez: Ether éthyldiacétylacétique.

F.

Ferrique (Sulfate). Voyez: Sulfate ferrique.

G.

Gaz chlorhydrique. Voyez: Chlorhydrique.

Gelées. Vitesse de la diffusion des sels dans les gelées. H. de Vries. p. 376—380.

Globules de sang. L'action des combinaisons chimiques sur les globules de sang, considérée en rapport avec leur poids moléculaire. H. J. Hamburger. p. 368—375. (I. Action des dissolutions salines sur le sang de boeuf défibriné. p. 369—372. II. Action des dissolutions salines sur le sang de boeuf frais, comparée avec celle qu'elles [exercent sur le sang défibriné. p. 372—373. III. Influence de la température. p. 373—374. IV. Expériences avec le sang d'autres animaux que le boeuf p 374—375).

Gravitation. Influence de la gravitation sur la diffusion des liquides. H. de Vries. p. 379.

I.

Isomorphes (Corps). Sur les corps isomorphes par rapport à la „*loi nouvelle.*" J. A. Groshans. p. 105—124. (Cas des corps en vapeur. p. 108—113. Rapports des constantes T n/a. p. 113—116. Cas des corps liquides. p. 116—120. Cas des corps solides, y compris les corps isomorphes. p. 120—124).

Isotoniques (Coëfficients). H. de Vries. p. 23 et suiv. Coëfficients isotoniques de l'acide ferrocyanhydrique et ferricyanhydrique. H. J. Hamburger. p. 375. Connexion entre la vitesse de diffusion et le coëfficient isotonique. H. de Vries. p. 380—381.

Isotoniques (Concentrations). H. de Vries. p. 23.

L.

Lépidine. Sur les matières colorantes dérivant de la lépidine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 337—362. (Chlorure de diméthylcyanine. p. 338—340. Bromure de diéthylcyanine. p. 340—341. Iodure de diméthylméthylocyanine. p. 341—343. Iodure de diéthylisocyanine. p. 344—350. Iodure de diamylcyanine. p. 351—360. Periodure de diamylcyanine. p. 361—362.

Loi des nombres de densité. Voyez: Loi des périodes.

Loi des périodes de M. Mendeléjeff. Sur la loi des périodes de M. Mendeléjeff et la loi des nombres de densité. J. A. Groshans. p. 310—330.

Loi nouvelle. Voyez: Isomorphes.

M.

Macleya cordata. Sur les alcaloïdes de la Macleya cordata. (R. Br.) J. F. Eykman. p. 182—189. (Macleyine. p. 183—186. Sels de macleyine. p. 186—189. Chlorhydrate. p. 186. Iodhydrate. p. 186. Sulfate neutre p. 187. Chromate. p. 187. Chloroplatinate. p. 187. Iodomercurate. p.

187. Thiocyanate. p. 188. Acétate. p. 188. Oxalate acide. p. 188. Tartrate acide. p. 188. Picrate. p. 188. Benzoate. p. 188).

Macleyine Voyez: Macleya cordata.

Manganèse. Chromate d'ammonium et de manganèse. C. Hensgen. p. 332. Chromate de potassium et de manganèse id. p. 332).

Matières colorantes. Sur les matières colorantes dérivant de la lépidine. S. Hoogewerff et W. A. van Dorp. p. 337. 362. Notes pour augmenter nos connaissances sur les matières colorantes du Bixa orellana. M. Greshoff. p 165—167.

Monométhylurée. Préparation, propriétés, action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont. p. 220—222.

N.

Nandina domestica. Sur les principes actifs de la Nandina domestica (Thunb.) J. F. Eykman. p. 197.

Nandinine. Alcaloïde trouvé dans la Nandina domestica. Voyez cet article.

Nitramines. Sur les nitramines dérivant des dialkyltoluidines isomères. P. van Romburgh. p. 392—416. (*Chapitre I.* Dérivés de l'orthotoluidine. p. 395—404. 1) Dinitro-orthocrésylméthylnitramine. p. 395—402. 2) Dinitro-orthocrésyléthylnitramine. p. 402—404. *Chapitre II.* Dérivés de la paratoluidine. p. 404—413. 1) Dinitroparacrésylméthylnitramine. p. 404—408. 2) Dinitroparacrésyléthylnitramine. p. 408—413. *Chapitre III.* Dérivés de la métatoluidine. p. 413—416. 1) Trinitrométacrésylméthylnitramine p. 413—416).

Nitrodiméthylamine. Formation par l'action de l'acide azotique fumant sur la sulfophényldiméthylamide. P. van Romburgh. p. 9. Produit de l'action de l'acide azotique sur la diméthylurée symétrique. Propriétés A P. N. Franchimont. p. 225. Formation par l'action de l'acide azotique sur la tétraméthylsulfamide. A. P. N. Franchimont. p. 42). Sur la réduction de la nitrodiméthylamine. A. P. N. Franchimont. p. 427—428.

Notices phytochimiques. J. F. Eykman. p. 169—215.

O.

Ortho. Etudes cristallographiques. Preuve pour l'identité des deux places *ortho* dans le noyau benzénique. C. A. Lobry de Bruyn. p. 383—386.

Oxyéthylnitrobenzonitrile. Action de l'éthylate et du méthylate de potassium sur ce corps. C. A. Lobry de Bruyn. p. 383—386.

Oxyéthylométhylbenzonitrile. Identité des deux corps préparés par l'action de l'éthylate de potassium sur l'oxyméthylnitrobenzonitrile et du méthylate de potassium sur l'oxyéthylnitrobenzonitrile C. A. Lobry de Bruyn. p. 384—386.

Oxyméthylnitrobenzonitrile. Action de l'éthylate et du méthylate de potassium sur ce corps. C. A. Lobry de Bruyn. p. 383—386.

Ozonomètre. Sur un ozonomètre à effluve et sur la vitesse de décomposition de l'ozone. E. Mulder. p. 137—157. (*Première partie.* p. 137). Essais provisoires. p. 138. Le manomètre. p. 138. Ozonomètre à effluve p. 139. Le remplissage de l'ozonomètre à effluve. p. 139. Le principe de la méthode expliquée en détail. p. 140—142. Principe de l'ozonomètre à effluve. p. 142. Expériences avec l'ozonomètre à effluve. p. 143—144. Observations provisoires concernant la vitesse de décomposition de l'ozone. p. 144—156). L'ozonomètre à effluve pour l'enseignement. p. 156—157).

P.

Potassium (Chlorure de). Solubilité dans l'eau à différentes températures. J. L. Andreae. p. 276.

Potassium (Chromate de). Chromate de potassium et de manganèse. C. Hensgen. p. 332.

Potassium (Sulfate de). Solubilité dans l'eau à différentes températures. J. L. Andreae. p. 276—277.

Potassium (Sulfure de) Sur le sulfure double d'aluminium et de potassium. W. D. Gratama. p. 4—6.

Pouvoir rotatoire. Sur la cause des changements du pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence de diverses matières dissolvantes G. J. W. Bremer. p. 162—165. Note au sujet de ce mémoire. p. 336.

Ptomaïnes. Le pouvoir réducteur des ptomaïnes comparé à celui des alcaloïdes d'origine végétale. H. Wefers Bettink et W. J. van Dissel. p. 158—161.

R.

Rotoïne. Voyez: Scopolia Japonica.

S.

Sang (Globules de). Voyez: Globules de sang.

Sanguinarine. Trouvée dans la Macleya cordata (R. Br.). J. F. Eykman. p. 182—183.

Scopoléine. J. F. Eykman. p. 173—177.

Scopolétine. J. F. Eykman. p. 171—173.

Scopolia Japonica. Sur les principes vénéneux de la Scopolia Japonica. J. F. Eykman. p. 169—181. (Scopolétine, p. 171—173. Scopoléine p. 173—177. Scopoline. p. 177—181).

Scopoline. J. F. Eykman. p. 177—181.

Skimmène. J. F. Eykman. p. 205—206.

Skimmétine. J. F. Eykman. p. 208—212.

Skimmia Japonica. Sur les principes actifs de la Skimmia Japonica. (Thunb.). J. F. Eykman. p. 204—213. (Huiles essentielles, Skimmène. p. 205—206. Skimmine. p. 206—208. Skimmétine. p. 208—212.

Skimmine. J. F. Eykman. p. 206—208.

Sodium (Chlorure de). Solubilité dans l'eau à différentes températures. J. L. Andreae. p. 275—276.

Solubilité. Solubilité des corps solides dans l'eau à différentes températures. J. L. Andreae. p. 271—279. (Chlorure de sodium. p. 275—276. Chlorure de potassium. p. 276. Sulfate de potassium. p. 276—278. Azotate de potassium. p. 278—279).

Soufre. Sur le changement allotropique du soufre à très-basse température. J. M. Ruys. p. 1—3.

Sulfate de potassium. Solubilité dans l'eau à différentes températures. J. L. Andreae. p. 276—277.

Sulfate ferrique. Sur un sulfate ferrique cristallisé. A. C. Oudemans Jr. p. 331—332.

Sulfophénylamide. Sur quelques dérivés de la sulfophénylamide et leur action sur l'acide azotique fumant. P. van Romburgh. p. 7—17. (Sulfophénylméthylamide. p. 8. Action de l'acide azotique fumant sur ce corps. p. 9. Sulfophényldiéthylamide. p. 10—12. Action de l'acide azotique fumant sur ce corps, formation de la sulfophénylmonéthylnitramide. p. 12—13. Sulfophénylmonéthylamide. p. 13. Action de l'acide azotique fumant sur ce corps, formation de la sulfophénylmonéthylnitramide. p. 14—16. Sulfophénylmonométhylamide. p. 16. Action de l'acide azotique fumant sur ce corps, formation de la sulfophénylmonométhylnitramide. p. 17).

T.

Tannins. Une réaction microchimique sur les tannins. J. W. Moll. p. 363—364.

Taxus baccata. Sur la substance vénéneuse, de la Taxus baccata. (L.) L. J. van der Harst. p. 278—282.

Tetraméthylsulfamide. A. P. N. Franchimont. p. 420.

Tetraméthylurée. Préparation. Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont. (p. 228—229).

Transpiration liquide. Connexion entre la vitesse de transpiration liquide et la vitesse de diffusion. H. de Vries. p. 381.

Triméthylurée. Préparation. Action de l'acide azotique sur ce corps. A. P. N. Franchimont. p. 227—228.

Trinitrométacrésylméthylnitramine. P. van Romburgh. p. 413—416. (Action de l'acide azotique sur la diméthylmétatoluidine. p. 413. Action du carbonate de sodium. p. 415. Action de l'ammoniaque en solution alcoolique. p. 415).

U.

Urée. Sur le dosage de l'urée. J. F. Eykman. p. 125—136. L'urée et ses dérivés méthyliques. A. P. N. Franchimont. p. 216—230. Action de l'acide azotique sur l'azotate d'urée. A. P. N. Franchimont. p. 219.

V.

Vitesse de diffusion. Voyez: Diffusion des liquides.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS.

A.

Pages.

ANDREAE (J. L.), Solubilité des corps solides dans l'eau à différentes températures 271

B.

BREMER (G. J. W.), Sur la cause des changements du pouvoir rotatoire spécifique sous l'influence de diverses matières dissolvantes 162 (336)

BRUYN (C. A. LOBRY DE), Sur l'acide propénylglycolique . . 283

—— Action de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfurique dilué sur l'aldol 284

—— Etudes cristallographiques. Preuve pour l'identité des deux places ortho dans le noyau benzénique 383

—— Sur l'acide propionique, le bromure et le dicyanure de propionyle 387

D.

DISSEL (W. J. VAN) Voyez H. WEFERS BETTINK et W. J. VAN DISSEL.

DORP (W. A. VAN), Voyez S. HOOGEWERFF et W. A. VAN DORP.

E.

ELION (H.), Sur l'éther éthylacétylsodacétique et sur l'éther acétylsodacétique 231

Pages.

ELION (H.), Action du sulfite acide de sodium sur l'éther acétylacétique et ses dérivés et l'application qu'on peut en faire dans la purification de ces composés 245
—— Sur les éthers diacétyl- et éthyldiacétylacétique . . . 248
EYKMAN (J. F.), Sur le dosage de l'urée. 125
—— Sur les principes vénéneux de la Scopolia Japonica . 169
—— Sur les alcaloïdes de la Macleya cordata 182
—— Sur la composition de la chélidonine. 190
—— Sur les principes actifs de la Nandina domestica . . 197
—— Sur la présence de la berbérine dans l'Orixa Japonica . 202
—— Sur les principes actifs de la Skimmia Japonica. . . 204

F.

FRANCHIMONT (A. P. N.), Action de l'acide azotique sur l'urée et ses dérivés méthyliques 216
—— Action de l'acide azotique sur les méthylamides de l'acide sulfurique 417
—— Action de l'acide azotique (réel) sur quelques acides bibasiques 422
—— Sur la réduction de la nitrodiméthylamine. 427

G.

GRATAMA (W. D.), Snr le sulfure double d'aluminium et de potassium 4
GRESHOFF, Sur les matières colorantes de la Bixa orellanea . 165
GROSHANS (J. A.), Sur les corps isomorphes par rapport à »la loi nouvelle" 105
—— Sur des points de contact entre la loi des périodes de M. Mendelejeff et la loi des nombres de densité . . 310

H.

HAMBURGER (H. J.), L'action des combinaisons chimiques sur les globules de sang, considérée en rapport avec leur poids moléculaire. . . : 368
HARST (L. J. VAN DER), Sur la substance vénéneuse du Taxus baccata 279
HENSGEN (C.), Deux nouveaux sels doubles de l'acide chromique. 433

Pages.

HOFF (J. H. VAN 'T), Etudes de dynamique chimique . . . 333
HOOGEWERFF (S.) et VAN DORP (W. A.), Sur les matières colorantes dérivant de la lépidine (2e part.) 337

M.

MOLL (J. W.), Une réaction microchimique sur les tannins . 363
MULDER (E.), Sur un ozonomètre à effluve et sur la vitesse de décomposition de l'ozone 137
—— Etude sur les propriétés de l'acide cyanique normal et de ses dérivés. 5e partie 287

O.

OUDEMANS (A. C.), Sur un sulfate ferrique cristallisé . . . 331

R.

ROMBURGH (P. VAN), Sur quelques dérivés de la sulfophénylamide et leur action sur l'acide azotique fumant. . . . 7
—— Sur les nitramines dérivant des dialkyltoluidines isomères. 392
ROOZEBOOM (H. W. BAKHUIS), Sur l'hydrate de l'acide sulfureux. 29
—— Sur l'hydrate de chlore 59
—— Sur l'hydrate de brome 73
—— Sur l'hydrate du gaz chlorhydrique 84
—— Dissociation de l'hydrate de l'acide bromhydrique . . 433
RUYS (J. MAR.), Sur le changement allotropique du soufre à très basse température. 1

S.

SCHOOR (W. K. J.), L'action de quelques substances sur la dextrine 18

V.

VRIES (H. DE), Sur l'affinité des substances dissoutes pour l'eau. 20
—— Sur la décomposition des acides organiques sous l'influence de la lumière 365
—— Expériences et considérations concernant la diffusion des liquides 375

Pages.

VRIES (H. DE), Sur le dosage des acides combinés dans la sève des végétaux 429

VRLJ (J. E. DE), Sur la cérbérine 167

W.

WEFERS BETTINK (H) et VAN DISSEL (W. J.), Le pouvoir réducteur des ptomaïnes comparé à celui des alcaloïdes d'origine végétale 158

ERRATA.

P. 360, ligne 23 en montant, *lire*: Suivent, *au lieu de*: Suivant.

„ 376, „ 14 „ „ „ 0.5 m., „ „ „ 0.5 m.m.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA.

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
4	5 2-HR	6 USE

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036881321

54280
QD 1
R36
v.3
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY